ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK • KINETIK
ELEKTROCHEMIE • EIGENSCHAFTSLEHRE



190. BAND HEFT 2 JANUAR 1942

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Reino Näsänen, Die Carbonatwirkung bei der Titration von Magnesiumchlorid mit Alkalihydroxyd. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 10. 41.)

Gerhard Jung und *Johannes Dahmlos*, Thermochemische Untersuchungen zur Frage der Drehbarkeit um *C—C*-Bindungen. (Eingegangen am 20. 11. 41.)

W. Schanzer und *K. Clusius*, Zur Elektrolyse deuteriumhaltiger Fettsäuren. III. Über den Mechanismus der Propylen- und Propanbildung bei der Elektrolyse der Buttersäuren. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 30. 11. 41.)

Bemerkung.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. Clusius, München, Sophienstraße 11, bzw.
Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Darmstadt, Technische Hochschule, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

Die Veröffentlichung von Dissertationen in wissenschaftlichen Zeitschriften ist seitens der Fakultäten genehmigungspflichtig. Die erforderliche Genehmigung ist von dem Verfasser der betreffenden Arbeit selbst einzuholen. Wir bitten, sie dem Manuskript beizulegen.

AM 18. NOVEMBER 1941 VERSCHIED

WALTER NERNST

DER SCHÖPFER

DER OSMOTISCHEN THEORIE

DER

ERZEUGUNG GALVANISCHER STRÖME

UND

DES DRITTEN WÄRMESATZES

äth
Ba
kor
in e
tio
UC

gel
in
Bi
Mg
mi
Hy

du
we

zu
Bi
da
Ke
ei
un
wi
Fr

sc

2
Cl

Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen.

1. Salicylaldehydäthylendiiminkomplexe.

Von

Á. v. Kiss, P. Csokán und G. Nyiri.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 8. 9. 41.)

Es wurden die Extinktionskurven von Aminoessigsäure, von Salicylaldehydäthylendiimin, weiterhin die Extinktionskurven ihrer mit Natrium, Kalium, Calcium, Barium, Magnesium, Zink, Kupfer, Eisen, Nickel und Uranyl gebildeten innerkomplexen Salze in absolutem Äthylalkohol als Lösungsmittel bei Zimmertemperatur in dem ganzen Gebiete des Spektrums aufgenommen. Weiterhin wurden die Absorptionskurven der wässerigen Lösungen von $Cu(ClO_4)_2$, $Fe(ClO_4)_3$, $Ni(ClO_4)_2$ und $UO_2(ClO_4)_2$ ausgemessen.

Die Extinktionskurven von $Cu(ClO_4)_2$, $Fe(ClO_4)_3$, $Ni(ClO_4)_2$ und $UO_2(ClO_4)_2$ gehören den vollständig hydratisierten Metallionen zu. Die Lichtabsorption besteht in der Anregung der äußersten Elektronen der Metallionen und der koordinativen Bindungselektronen. Die starke Durchlässigkeit der Lösungen von $Ca(ClO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$, $NaClO_4$ und $Zn(ClO_4)_2$ weist darauf hin, daß bei diesen Metallionen mit vollständig aufgefüllten äußersten Elektronenschalen die Ion-Dipolbindung der Hydratation nicht in eine koordinative Bindung übergeht.

Die Lichtabsorption des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls wird bedingt durch die Anregung der π-Elektronen der Azomethingruppe und der Benzolkerne, weiterhin durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücke.

Die Lichtabsorption der innerkomplexen Salze der Aminoessigsäure setzt sich zusammen aus der Eigenabsorption des Zentralions und der der koordinativen Bindungselektronen. Bei der Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen gesellt sich dazu die Eigenabsorption des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls. Während der Komplexbildung erleidet sowohl die Extinktion des Zentralions als die der Liganden eine tiefgreifende Änderung. Die Stärke der Bindung, weiterhin die Deformation und die Polarisation des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls beeinflussen in verwickelter Weise dessen Lichtabsorption, so daß eine rechnerische Verfolgung dieser Frage wenig Erfolg verspricht.

Einleitung.

Unlängst haben PFEIFFER und Mitarbeiter[1]) Komplexe von verschiedenen Metallen mit bi- und tricyclischen orthokondensierten

[1]) P. PFEIFFER und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. (2) **129** (1931) 163; **149** (1937) 217; **150** (1938) 261; **153** (1939) 300. Liebigs Ann. Chem. **503** (1933) 84. Angew. Chem. **53** (1940) 93.

Nebenvalenzringen hergestellt. Da die Lichtabsorption derselben, allgemein der innerkomplexen Salze, unseres Wissens noch kaum bekannt ist[1]), wurde die Aufklärung dieser sehr interessanten Frage in Angriff genommen. Zu beantworten sind: Wie ändert sich die Extinktionskurve bei demselben Zentralion mit den Liganden bzw. bei gleichbleibenden Liganden mit dem Zentralion? Weiterhin, wie beeinflussen die Anzahl der Nebenvalenzringe, der Ringatome, der konjugierten Doppelbindungen die Extinktionskurve? In welchem Maße ist die Extinktion eine additive Eigenschaft der Ausgangsstoffe bzw. wie ändert die Komplexbildung die Eigenabsorption des Zentralions und der Liganden? Bei der Erforschung dieser Fragen soll man nach der Einteilung von PFEIFFER[2]) vorgehen. Jede Gruppe der Komplexe verdient eine eingehende Untersuchung. Besondere Beachtung verdienen die Komplexe mit schwach bzw. mit stark absorbierenden Liganden und die Verbindungen der Metalle mit farbigen bzw. farblosen Ionen.

Um zu sehen, wie die Extinktion der Liganden von dem Zentralion des Komplexes abhängt, wurden die Extinktionskurven der Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexe einiger Metalle aufgenommen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir im folgenden berichten.

Wegen der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf frühere Arbeiten[3]). Die untersuchten Komplexe wurden nach den Vorschriften von PFEIFFER[4]) bereitet. Als Lösungsmittel diente absoluter Äthylalkohol, der nach WEIGERT[5]) gereinigt wurde.

Die Extinktionskurven.

Die gemessenen, durch log ε und Wellenlänge in mμ definierten Extinktionskurven sind in den Abb. 1 bis 7 wiedergegeben. Um Raum zu sparen, wurden die nichtcharakteristischen Teile einiger Extinktionskurven weggelassen bzw. einige Kurven der Abb. 1 bis 6 dort bezeichneter Weise längs der Ordinatenachse verschoben.

---

[1]) R. TSUCHIDA und T. TSUMAKI, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 527. T. TSUMAKI, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 252. [2]) P. PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **503** (1933) 84. [3]) Á. v. KISS und M. GERENDÁS, Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Szeged **4** (1935) 272; **5** (1937) 153. Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117. [4]) P. PFEIFFER und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. **129** (1931) 163; **149** (1937) 217. [5]) F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Akad. Verlagsgesellschaft. Leipzig 1927, S. 212.

Die Extinktionskurven von $Co(ClO_4)_2$, $Fe(ClO_4)_3$ und $Ni(ClO_4)_2$ wurden aus früheren Arbeiten[1]) übernommen, die übrigen neu ausgemessen.

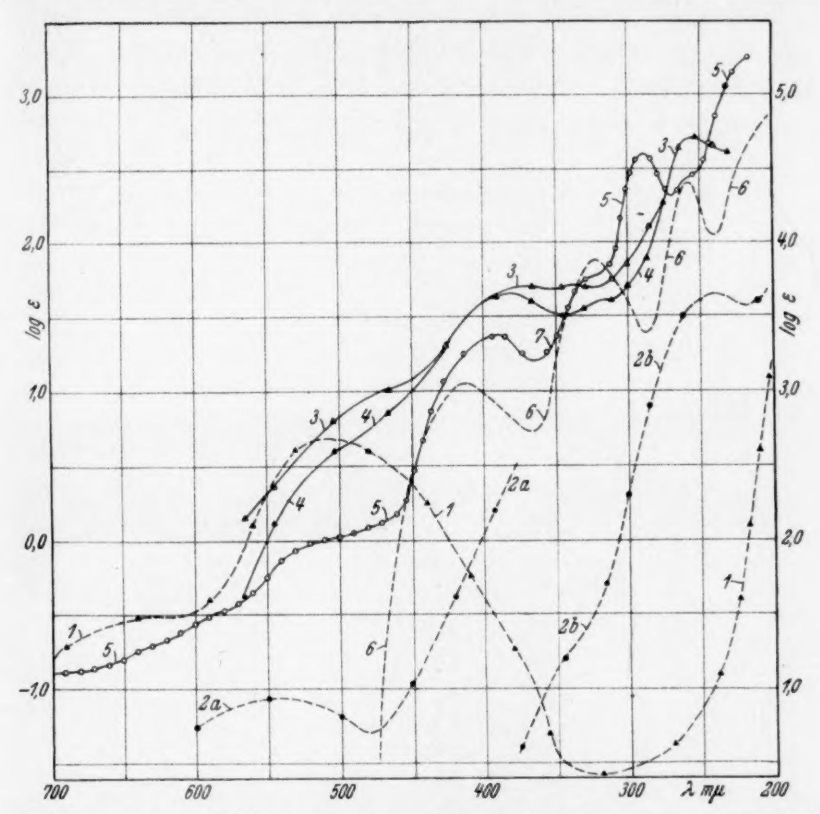


Abb. 1. Kurve 1. $Co(ClO_4)_2$ in H_2O (log ε links). Kurve 2. 0·30 mol. $Fe(ClO_4)_3$ + 2·55 mol. $HClO_4$ in H_2O (2a log ε links, 2b log ε rechts). Kurve 3. Salicylaldehydäthylendiimin-Kobalt (2) (log ε rechts). Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin-Kobalt (3) (log ε rechts). Kurve 5. Salicylaldehydäthylendiimin-Eisen (3) (log ε rechts). Kurve 6. Salicylaldehydäthylendiimin (log ε rechts).

Die breite Bande der $Co(ClO_4)_2$-Lösung zeigt bei 513 mμ ein flaches Maximum, bei 470 mμ eine schwache Ausbuchtung und einen aufsteigenden Ast bei 200 mμ (Abb. 1, Kurve 1). Bei 320 mμ hat die Extinktionskurve ein flaches Minimum.

---

[1]) Á. v. Kiss und M. Gerendás, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 117. Á. v. Kiss, I. Hegedüs und J. Ábrahám, Z. anorg. allg. Chem. **244** (1940) 98. Á. v. Kiss und P. Csokán, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1941) 355.

Die breite Bande der $Ni(ClO_4)_2$-Lösungen zeigt bei 660 und 720 mμ zwei flache Maxima (Abb. 2, Kurve 1). Die Bande an der Grenze des Sichtbaren hat ihr Maximum bei 395 mμ und eine Ausbuchtung bei 450 mμ. Das Minimum liegt bei 499 mμ und der aufsteigende Ast bei 200 mμ. Zwischen 220 und 350 mμ ist die Lösung stark durchlässig. In

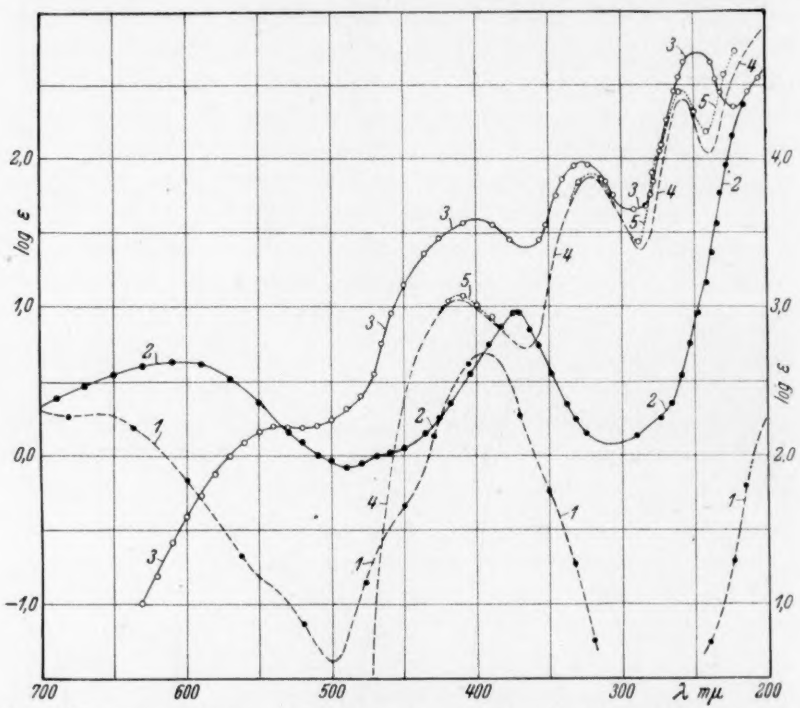


Abb. 2. Kurve 1. $Ni(ClO_4)_2$ in H_2O (log ε links). Kurve 2. Glykokollnickel in H_2O (log ε links). Kurve 3. Salicyaldehydäthylendiimin-Nickel (log ε rechts). Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin (log ε rechts). Kurve 5. Salicylaldehydäthylendiimin-Nickel (berechnet, log ε rechts).

der Gegend der beiden Minima ist der Verlauf der Extinktionskurve wegen der eventuellen Verunreinigungen der Lösung ziemlich unsicher.

0·30 mol. $Fe(ClO_4)_3$ gelöst in 2·55 mol. $HClO_4$ hat eine breite schwache Bande bei 545 mμ, eine hohe Bande bei 238 mμ mit einem Nebenmaximum bei 350 mμ und einen aufsteigenden Ast bei 210 mμ (Abb. 1, Kurve 2). Diese Extinktionskurve ist aber von der $Fe(ClO_4)_3$- und $HClO_4$-Konzentration abhängig[1]).

[1]) Á. v. Kiss, I. Hegedüs und J. Ábrahám, loc. cit.

Die Extinktionskurve der $Cu(ClO_4)_2$-Lösungen zwischen 700 und 500 mμ fällt stark ab. Zwischen 500 und 300 mμ liegt ein Gebiet von größter Durchlässigkeit (Abb. 3, Kurve 1). Bei 300 mμ hat die Extinktionskurve einen Wendepunkt, welcher wahrscheinlich einer Verunreinigung zukommt. Von 260 mμ steigt die Extinktionskurve steil an.

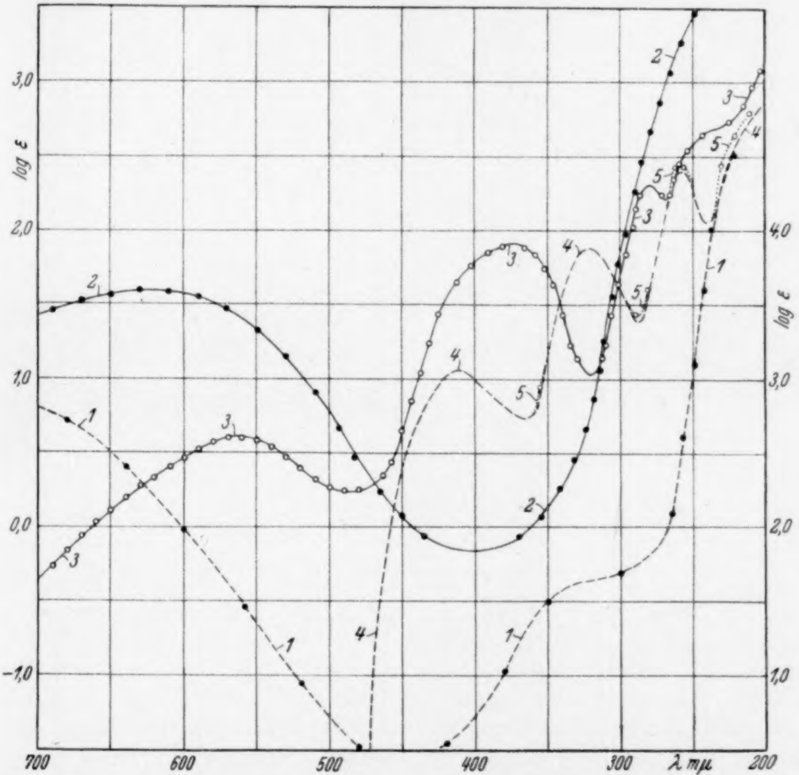


Abb. 3. Kurve 1. $Cu(ClO_4)_2$ in H_2O (log ε links). Kurve 2. Glykokollkupfer in H_2O (log ε links). Kurve 3. Salicylaldehydäthylendiimin-Kupfer (log ε rechts). Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin-Kupfer (berechnet, log ε rechts).

Die Extinktionskurve der $UO_2(ClO_4)_2$-Lösung hat zwei niedrigere breitere Banden bei 465 und 410 mμ und drei höhere schmälere Banden bei 310, 260 und 235 mμ (Abb. 6, Kurve 1).

Aminoessigsäure in Wasser gelöst hat einen aufsteigenden Ast bei 230 mμ (Abb. 5, Kurve 1). Das Maximum konnte mit unserer Versuchseinrichtung nicht erfaßt werden. Durch $NaOH$ wird die

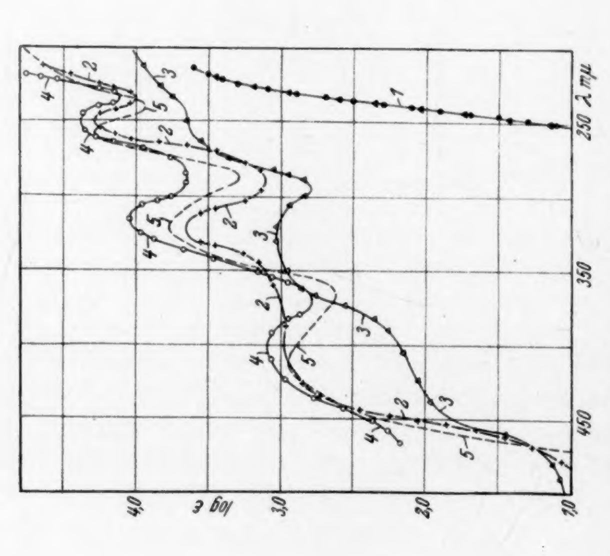
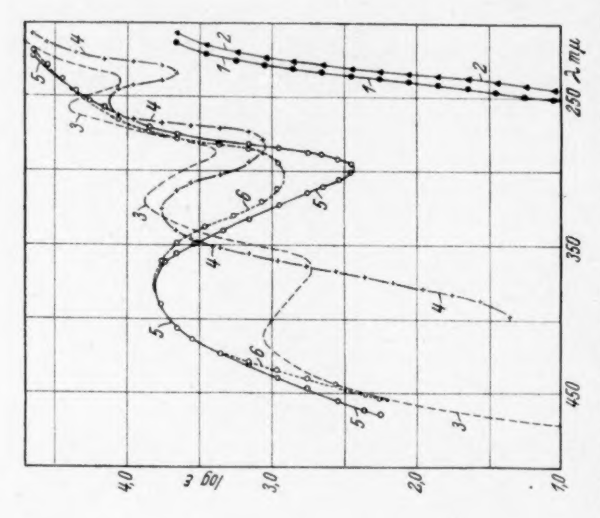


Abb. 4. Kurve 1. Glykokoll-Barium und -Calcium. Kurve 2. Salicylaldehydäthylendiimin-Magnesium. Kurve 3. Salicylaldehydäthylendiimin-Calcium. Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin-Barium. Kurve 5. Salicylaldehydäthylendiimin.



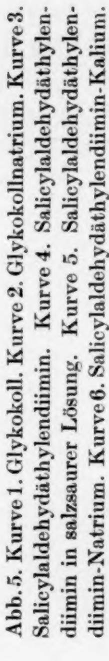


Abb. 5. Kurve 1. Glykokoll. Kurve 2. Glykokollnatrium. Kurve 3. Salicylaldehydäthylendiimin. Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin in salzsaurer Lösung. Kurve 5. Salicylaldehydäthylendiimin-Natrium. Kurve 6. Salicylaldehydäthylendiimin-Kalium.

Bande etwas nach kurzen Wellen verschoben (Abb. 5, Kurve 2). Beinahe die gleichen Extinktionskurven erhält man in $Ca(OH)_2$- und $Ba(OH)_2$-Lösungen (Abb. 4, Kurve 1).

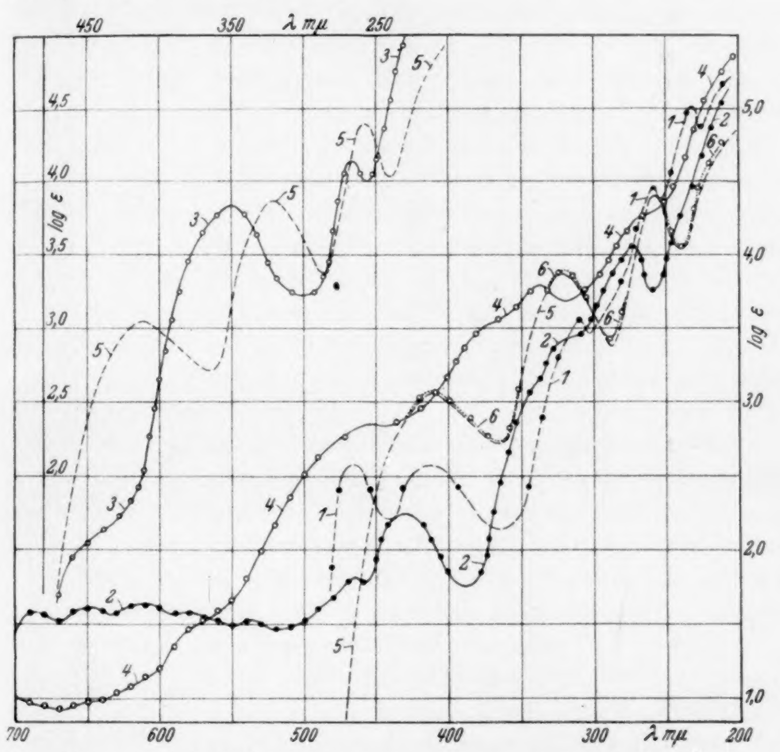


Abb. 6. Kurve 1. $UO_2(ClO_4)_2$ in H_2O (log ε rechts um zwei Einheiten nach oben verschoben, λ unten). Kurve 2. Glykokolluranyl (log ε rechts, λ unten). Kurve 3. Salicylaldehydäthylendiimin-Zink (log ε links, λ oben). Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin-Uranyl (log ε rechts, λ unten). Kurve 5. Salicylaldehydäthylendiimin (log ε rechts, λ unten). Kurve 6. Salicylaldehydäthylendiimin-Uranyl (berechnet, log ε rechts, λ unten).

Glykokollkupfer in Wasser gelöst hat eine breite niedrige Bande bei 610 mμ und einen aufsteigenden Ast im Ultraviolett (Abb. 3, Kurve 2).

Glykokollnickel in Wasser gelöst hat eine niedrige breite Bande in der Gegend von 610 mμ, eine schmälere Bande bei 375 mμ und einen aufsteigenden Ast bei 230 mμ, dessen Maximum bei 210 mμ liegen wird (Abb. 2, Kurve 2).

Glykokolluranyl hat zwischen 700 und 500 mμ eine beinahe gleiche Extinktion (Abb. 6, Kurve 2). Bei 675, 650, 610, 580 und 540 mμ sind flache Maxima zu beobachten. Bei 430 mμ liegt eine breite niedrige und bei 275 mμ eine hohe schmale Bande. Bei 465 und 325 mμ sind zwei Nebenmaxima zu beobachten. Bei 230 μm hat die Extinktionskurve ihren aufsteigenden Ast.

Salicylaldehydäthylendiimin hat eine niedrigere Bande bei 412 mμ und zwei höhere schmale Banden bei 320 und 255 mμ, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 220 mμ (Abb. 5, Kurve 3). In 0·0050 mol. alkoholischer *HCl*-Lösung verschwindet die erste Bande vollständig. Die zwei anderen werden verschärft und etwas nach kurzen Wellen verschoben (Abb. 5, Kurve 4).

Salicylaldehydäthylendiimin-Natrium hat eine breite hohe Bande bei 378 mμ und einen aufsteigenden Ast bei 260 mμ, dessen Maximum mit unserer Versuchseinrichtung nicht erfaßt werden konnte. Bei 298 mμ liegt ein tiefes Minimum (Abb. 5, Kurve 5). Diese Extinktionskurve wurde in alkoholischer *NaOH*-Lösung erhalten. Einen beinahe gleichen Verlauf zeigt die Extinktionskurve in alkoholischer *KOH*-Lösung (Abb. 5, Kurve 6).

Salicylaldehydäthylendiimin-Magnesium hat eine niedrige verwischte Bande bei 400 mμ und zwei höhere schmale Banden bei 325 und 250 mμ, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 220 mμ (Abb. 4, Kurve 2).

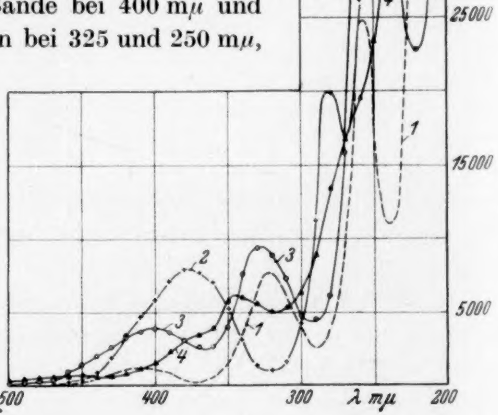


Abb. 7. Kurve 1. Salicylaldehydäthylendiimin. Kurve 2. Salicylaldehydäthylendiimin-Kupfer. Kurve 3. Salicylaldehydäthylendiimin-Nickel. Kurve 4. Salicylaldehydäthylendiimin-Uranyl.

Salicylaldehydäthylendiimin-Calcium hat zwei verwischte Banden bei 420 und 250 mμ, eine breite Bande bei 330 mμ und einen aufsteigenden Ast bei 220 mμ (Abb. 4, Kurve 3).

Salicylaldehydäthylendiimin-Barium hat eine niedrige breite Bande bei 400 mμ und zwei höhere schmale Banden bei 320 und 250 mμ, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 220 mμ (Abb. 4, Kurve 4). Diese Kurve wurde in einer 0·0050 mol. alkoholischer $Ba(OH)_2$-Lösung erhalten.

Salicylaldehydäthylendiimin-Kobalt hat zwei verwischte Banden bei 500 und 380 mμ, weiterhin eine höhere schmale Bande bei 255 mμ (Abb. 1, Kurve 3)[1]). Die Extinktionskurve des Kobaltikomplexes weicht nur unwesentlich ab (Abb. 1, Kurve 4).

Salicylaldehydäthylendiimin-Nickel hat zwei breitere niedrigere Banden bei 540 und 400 mμ und zwei höhere schmälere Banden bei 328 und 288 mμ, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 210 mμ (Abb. 2, Kurve 3).

Salicylaldehydäthylendiimin-Kupfer hat eine sehr breite niedrigere Bande bei 560 mμ, eine höhere breite Bande bei 475 mμ, eine schmälere, teils verdeckte Bande bei 280 mμ und einen aufsteigenden Ast bei 220 mμ, mit einer Ausbuchtung bei 240 mμ (Abb. 3, Kurve 3).

Die Extinktionskurve von Salicylaldehydäthylendiimin-Uranyl steigt zwischen 700 und 200 mμ ständig an. Bei 575, 458, 375, 335, 265 mμ sind unscharfe Banden zu beobachten (Abb. 6, Kurve 4).

Salicylaldehydäthylendiimin-Eisen hat zwischen 700 und 450 mμ eine allmählich zunehmende Extinktion mit einer verwischten Bande bei 540 mμ. Bei 390 und 288 mμ sind zwei hohe Banden und bei 325 und 260 mμ zwei Wendepunkte, bei 240 mμ ein aufsteigender Ast zu beobachten (Abb. 1, Kurve 5).

Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Bei den Komplexen von Aminoessigsäure und Salicylaldehydäthylendiimin unterscheidet man Haupt- und Nebenvalenzbindungen. Geht die Hauptvalenzbindung in eine Atombindung über, so geben die Sauerstoff- und Metallionen die Bindungselektronen. Zur Nebenvalenzbindung werden die Elektronen von den Stickstoffatomen geliefert. Die Bindungselektronen können die leeren Stellen der Valenzelektronen bzw. der äußersten Elektronenschalen besetzen. Die Ver-

[1]) T. Tsumaki, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 252. Leider hat Tsumaki die Extinktionskurve nicht vollständig ausgemessen.

teilung derselben muß aber einstweilen dahingestellt bleiben. Im UO_2-Ion wird eine Atombindung vorkommen, und die Elektronenanordnung kann die gleiche sein wie beim U^{2+}-Ion.

Die gemessenen Extinktionskurven der wässerigen Lösungen von $Co(ClO_4)_2$, $Cu(ClO_4)_2$, $Fe(ClO_4)_3$, $Ni(ClO_4)_2$ und $UO_2(ClO_4)_2$ gehören den vollständig hydratisierten Metallionen zu. Sie bauen sich auf aus der Lichtabsorption des Metallions und der koordinativen Bindungselektronen. Es ist nämlich wahrscheinlich, daß bei diesen Ionen die Ion-Dipolbindung der chemischen Hydratation in die koordinative Bindung übergeht. Für die Lichtabsorption der Kobalt-, Kupfer-, Nickel- und Eisen- bzw. Uranylionen sind die Elektronen der unvollständig aufgefüllten $3d$- bzw. $6d$-Schalen verantwortlich. Wir können einstweilen aber nicht angeben, welche Banden den Anregungen der äußersten Elektronen des Metallions bzw. der koordinativen Bindungselektronen zuzuordnen sind.

Bei den Metallionen Na^+, K^+, Ca^{2+} fehlt die Lichtabsorption bis 200 mμ beinahe vollständig. Die starke Durchlässigkeit der Lösungen von Perchloraten bedeutet, daß bei der Hydratation der genannten Ionen die Ion-Dipolbindung nicht in eine koordinative Bindung übergeht und deswegen zur Lichtabsorption keinen Anlaß gibt.

Die Lichtabsorption des Salicylaldehydäthylendiimins verursachen die Anregungen der π-Elektronen der Benzolkerne und der Azomethin($-HC=N-$)-Gruppe. Die Extinktionskurve wird aber beherrscht von den Banden der Azomethingruppe[1]). Die Bande an der Grenze des Sichtbaren kommt der Wasserstoffbrücke zu[2]). Für die Bildung der Wasserstoffbrücke wird das einsame Elektronenpaar der Stickstoffatome in Anspruch genommen. Dafür spricht auch der Befund, daß in salzsaurer Lösung, wo die Salzsäureaddition an das Stickstoffatom vor sich geht, diese Bande vollständig fehlt (Abb. 5, Kurve 4). Bei den Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen ersetzt die zwischen Metallion und Stickstoffatom stattfindende Nebenvalenzbindung die Wasserstoffbrücke. Der Anregung dieser Elektronen entspricht eine Bande an der Grenze des Sichtbaren.

Da die Extinktionskurven von Glykokoll (Abb. 5, Kurve 1) bzw. Glykokoll-Natrium, -Kalium, -Calcium und -Barium beinahe gleich sind (Abb. 5, Kurve 2; Abb. 4, Kurve 1), findet in der erwähnten Komplexen keine koordinative Bindung statt. In der Lichtabsorption

[1]) Vgl. E. Hertel und M. Schinzel, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 289.
[2]) Vgl. R. Tsuchida und T. Tsumaki. Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 527.

des Glykokoll-Kupfers, -Nickels und -Uranyls (Abb. 2, 3 und 6, Kurve 2) sind beteiligt die äußersten Elektronen des Metallions und die koordinativen Bindungselektronen. Man kann aber einstweilen nicht angeben, welche Banden den Anregungen der Elektronen des Zentralions bzw. der koordinativen Bindungselektronen zukommen werden. Die Ursache davon ist, daß die Komplexbildung neben der Bandenverschiebung auch neue Übergänge ermöglicht. Ebenso bietet die Extinktionskurve keine Anhaltspunkte dafür, in welchem Maße die Hauptvalenzbindung in die koordinative Bindung übergegangen ist. Die schwere Löslichkeit der Komplexe läßt diesen Übergang vermuten.

Bei den Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen beherrscht die Eigenabsorption des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls die Extinktionskurve. Darüber können uns die mit ε (nicht $\log \varepsilon$) und λ gezeichneten Extinktionskurven der Abb. 7 einen Aufschluß geben.

In den Extinktionskurven von Salicylaldehydäthylendiimin-Kupfer, -Nickel und -Eisen (Abb. 2 und 3, Kurve 3; Abb. 1, Kurve 5) sind die drei Banden des Salicylaldehydäthylendiimins gut zu erkennen. Bei Salicylaldehydäthylendiimin-Uranyl und -Kobalt (Abb. 1, Kurve 3; Abb. 6, Kurve 4) werden sie beinahe verwischt. Bei Salicylaldehydäthylendiimin-Natrium, -Kalium, -Calcium, -Magnesium, -Barium und -Zink (Abb. 4, Kurven 2 bis 4; Abb. 5, Kurven 5 und 6; Abb. 6, Kurve 3), wo die Eigenabsorption des Metallions nicht stört, können die charakteristischen Banden des Salicylaldehydäthylendiimins nicht aufgefunden werden. D. h. es wird der Mechanismus der Lichtabsorption von Salicylaldehydäthylendiimin in später zu besprechender Weise gestört. Auffallend ist die starke Erniedrigung der Extinktion von Salixylaldehydäthylendiimin bei seinem Calciumkomplexe (Abb. 4, Kurve 3). Die Strukturunterschiede der untersuchten Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexe lassen es vermuten, daß bei den Kalium- und Natriumkomplexen die Nebenvalenzbindung fehlt.

Zur gegenseitigen Beeinflussung der Farbenträger im Molekül.

Geht die Komplexbildung ohne Änderung der Elektronenverteilung der Chromophorengruppen vor sich, so ist die Extinktion des Komplexes eine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe. Dies kann nur bei einer idealen heteropolaren Bindung bestehen. Im Falle einer Nebenvalenzbindung bzw. bei den Übergangstypen der Hauptvalenzbindung erleidet die Elektronenverteilung des Zentralions und der

Liganden, so auch ihre Eigenabsorption, gewisse Änderungen. Sie besteht in der Verschiebung und Intensitätsänderung der Banden der Ausgangsstoffe bzw. in dem Auftreten von neuen Banden.

Um über die Änderung der Eigenabsorption des Zentralions und der Liganden ein Bild zu gewinnen, wurden die Extinktionskurven der untersuchten Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexe nach der Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + n\,\varepsilon_2 \qquad (1)$$

berechnet. Hier bedeuten ε_1 bzw ε_2 die molaren Extinktionskoeffizienten des Metallions und der koordinativen Bindungselektronen[1]) bzw. des Salicylaldehydäthylendiimins. n ist die Anzahl der in dem Komplex vorkommenden Salicylaldehydäthylendiimin-Molekeln.

Die nach der Formel (1) berechneten Extinktionskurven von Salicylaldehydäthylendiimin-Kalium, -Natrium, -Barium, -Calcium, -Magnesium und -Zink sind bis 220 mμ identisch mit der Extinktionskurve des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls. So wurden diese nicht wiedergegeben. Bei Salicylaldehydäthylendiimin-Kupfer, -Nickel und -Uranyl weichen die berechneten Kurven (Abb. 2 und 3, Kurve 5; Abb. 6, Kurve 6) von der Kurve des Salicylaldehydäthylendiimins (Abb. 6, Kurve 5) nur unwesentlich ab. D. h. bei allen untersuchten Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen weichen die berechneten und gemessenen Extinktionskurven voneinander stark ab. Die Extinktion ist keine additive Eigenschaft der Ausgangsstoffe, ein Zeichen der starken gegenseitigen Beeinflussung der Lichtabsorption des Zentralions und der Liganden.

Die gemessenen Extinktionskurven der Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexe mit Ausnahme der des Calciumkomplexes (Abb. 4, Kurve 3) laufen höher als die berechneten. So erhöht die Komplexbildung allgemein sowohl die Lichtabsorption des Zentralions wie die

[1]) Da die beiden Größen nicht einzeln bestimmt werden können, müssen sie summiert in die Rechnung eingeführt werden. Da bei den hydratisierten Metallionen und den Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen derselben die Verteilung der koordinativen Bindungselektronen eine andere ist, so kann die Extinktion des Metallions und der koordinativen Bindungselektronen nicht aus den Extinktionskurven der Perchlorate entnommen werden. Dazu eignen sich aber die Extinktionskurven der Glykokollkomplexe, bei denen sowohl die Anzahl der koordinativen Bindungselektronen wie die diese liefernden Atome die gleichen sind wie bei den Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen. Es fehlt aber die Eigenabsorption der Liganden, da die selektive Absorption von Glykokoll (Abb. 5, Kurve 1) vernachlässigt werden kann.

des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls. Die starke Zunahme der Extinktion im Sichtbaren und an der Grenze desselben bedeutet die starke Betätigung der Bindungselektronen in der Lichtabsorption bzw. die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen des Zentralions, eventuell eine Aufspaltung der Terme. Eine Analyse der Extinktionskurven[1]) hat gezeigt, daß die Komplexbildung auch den Mechanismus der Lichtabsorption des Zentralions beeinflußt.

Die vom Zentralion verursachte Beeinflussung der Extinktion des Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküls wird im Zusammenhange stehen mit der Stärke der Haupt- und Nebenvalenzbindung. Darüber kann uns die gegenseitige Austauschbarkeit von Metallen in den inneren Komplexsalzen Aufschluß geben. Aus den Komplexen von Salicylaldehydäthylendiimin werden die Metalle in der Reihenfolge

$$Cu-Ni-V-Fe-Zn-Mg$$

verdrängt[2]). So ist der Kupferkomplex der stabilste und der zersetzlichste der Magnesiumkomplex. Es besteht aber kein einfacher Zusammenhang zwischen Stärke der Bindung und Änderung der Extinktion der Ausgangsstoffe. Bei den stabilsten Kupfer- und Nickelkomplexen bleibt die Eigenabsorption von Salicylaldehydäthylendiimin besser bewahrt als bei den zersetzlichen Zink- und Magnesiumkomplexen. Ein Zeichen dafür, daß neben der Stärke der Bindung auch andere Einflüsse mitspielen werden. Als wahrscheinliche Faktoren können die folgenden angeführt werden.

Die Änderung der Lichtabsorption des Salicylaldehydäthylendiimins steht in Zusammenhange mit der durch die Komplexbildung verursachte Deformation seiner Moleküle. Darüber kann uns das Raummodell des Salicylaldehydäthylendiimins und seiner Komplexe Aufschluß geben (Abb. 8 bis 12).

Bei einer ebenen Anordnung der Salicylaldehydäthylendiimin-Moleküle[3]) müssen zu einer gegenseitigen Berührung der starr gedachten kugelförmigen Atome (Metallion und Sauerstoff- bzw. Stickstoffatome) die Valenzwinkel vor allem bei der Äthylengruppe[4]), aber auch an anderen Stellen des Moleküls bei den einzelnen Komplexen in verschiedenem, von den Dimensionen des Zentralions ab-

[1]) Die Resultate dieser Untersuchung werden in einem späteren Beitrage ausführlicher besprochen. [2]) P. Pfeiffer und H. Glaser, J. prakt. Chem. **152** (1939) 145. [3]) P. Pfeiffer, Angew. Chem. **53** (1940) 93. [4]) Vgl. H. Kaufmann, Z. Elektrochem. **25** (1919) 343.

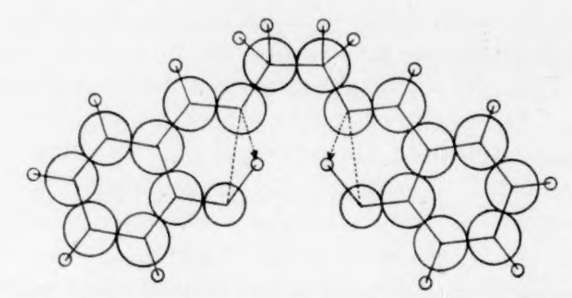


Abb. 8. Molekülmodell des Salicylaldehydäthylendiimins.

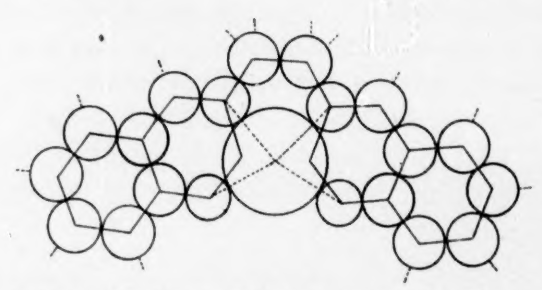


Abb. 9. Molekülmodell des Salicylaldehydäthylendiimin-Bariums.

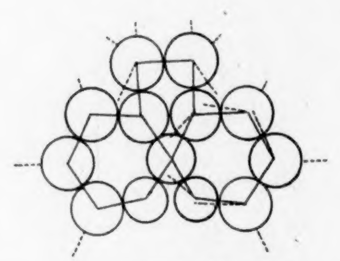


Abb. 10. Molekülmodell des Salicylaldehydäthylendiimin-Eisens.

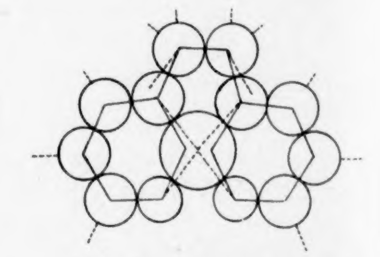


Abb. 11. Molekülmodell des Salicylaldehydäthylendiimin-Uranyls.

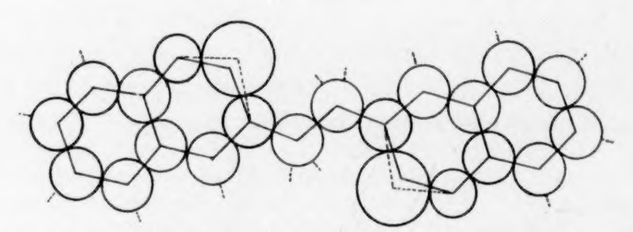


Abb. 12. Molekülmodell des Salicylaldehydäthylendiimin-Natriums.

hängendem Maße geändert werden. Um dies zu zeigen, wurden die Molekülmodelle des Salicylaldehydäthylendiimins (Abb. 8) und einiger seiner Komplexe (Abb. 9 bis 12) gezeichnet[1]). Bei den Modellen der Komplexe (Abb. 9 bis 12) zeigen die punktierten Linien die wahrscheinlichen Änderungen der Valenzwinkel.

Die Valenzwinkeländerung bei der Äthylengruppe sollte in der Reihenfolge

$$Ba—UO_2—Ca—Cu—Zn—Mg—Ni—Fe$$

zunehmen. Bei den Barium- und Eisenkomplexen machen die Unterschiede etwa 33° aus. Es besteht aber kein einfacher Zusammenhang zwischen den Änderungen der Valenzwinkel und denen der Lichtabsorption. Wenn auch die Valenzwinkeländerung stärker ist bei den Eisen-, Nickel- und Kupferkomplexen als bei denen von Barium, Calcium und Uranyl, so wird doch auch die Eigenabsorption des Salicylaldehydäthylendiimins bei den letztgenannten Komplexen stärker geändert. Bei den Kupfer-, Nickel-, Magnesium- und Zinkkomplexen ist wegen der angenähert gleichen Radien des Zentralions eine angenähert gleiche Deformation der Valenzwinkel zu erwarten, aber die Änderung der Eigenabsorption des Salicylaldehydäthylendiimins ist sehr stark von dem Zentralion abhängig. Eine einwandfreie Erklärung dafür kann einstweilen nicht gegeben werden.

Das Raummodell von Salicylaldehydäthylendiimin-Kalium und -Natrium (Abb. 12) kann nur gezeichnet werden, wenn die zwei Hälften des Moleküls längs der Axe der Äthylengruppe um einen bestimmten Winkel, wahrscheinlich 180°, gedreht werden. Da bei solcher Anordnung die Nebenvalenzbindung fehlen wird, so kann das Natrium- bzw. das Kaliumion abdissoziieren. Die Zersetzlichkeit dieser Komplexe spricht für die gemachte Annahme. Wenn wegen der Unstabilität der Calcium-, Magnesium-, Barium- und Zinkkomplexe eine gleiche Annahme berechtigt wäre, so wären die Strukturunterschiede der Extinktionskurven der beiden Gruppen der Komplexe (Barium, Calcium, Magnesium und Zink gegenüber Eisen, Kobalt, Kupfer, Nickel und Uranyl) verständlich.

Durch das Zentralion wird das Salicylaldehydäthylendiimin-Molekül polarisiert. Bei gleicher Ladungszahl hängt die Polarisation

---

[1]) Die benützten Atomradien vgl. W. Hückel, Theor. Grundl. d. org. Chem. 3. Aufl., Akad. Verlagsg. Leipzig 1941, Bd. 2, S. 165. V. M. Goldschmidt, Stereochem. Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. Chem. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930. Bd. 6. H. Marck, Z. Kristallogr. 6 (1924) 532.

von dem Radius des Zentralions ab[1]). Nach Modellrechungen[2]) verursacht eine Differenz des Ionenradius von 0·1 Å eine Änderung der Polarisation um etwa 5%. Die Änderung des Valenzwinkels und die dadurch bedingte Verschiebung der Ladungsmittelpunkte um 0·01 Å verursacht eine etwa 10%ige Änderung der Polarisation. Diese Wirkungen können beträchtliche Änderungen in der Lichtabsorption hervorrufen. Daß aber auch zwischen diesen Effekten und der Änderung der Lichtabsorption kein einfacher Zusammenhang besteht, zeigt die verschiedene Wirkung der Metallionen mit angenähert gleichen Ionenradien. Auch auf diese Weise kann keine einwandfreie Erklärung der starken spezifischen Wirkung der Zentralionen gegeben werden.

Die Strukturunterschiede der Extinktionskurven von Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen können allein mit Lagen- und Intensitätsänderung der Banden der Ausgangsstoffe nicht erklärt werden. Die Komplexbildung ändert auch den Mechanismus der Lichtabsorption der Ausgangsstoffe. Darauf weist der Umstand hin, daß die Analyse[3]) der Extinktionskurven bei den einzelnen Komplexen von Salicylaldehydäthylendiimin eine wechselnde Anzahl von Teilbanden ergeben hat.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

[1]) Vgl. O. Fuchs und K. L. Wolf, Dielektrische Polarisation. Eucken-Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1935. Bd. 6. IB. P. Csokán und G. Nyiri, Magyar Chem. Folyóirat 4 (1941).
[2]) P. Csokán und G. Nyiri, loc. cit. [3]) Vgl. Á. v. Kiss und G. Auer, loc. cit. Um Raum zu sparen, wurden die durch die Analyse der Extinktionskurven erhaltenen Kurven nicht wiedergegeben. Diese Frage wird im Verbande mit anderweitigen Untersuchungen in einem späteren Beitrage ausführlicher besprochen.

Szeged (Ungarn), Institut für Allgem. und Anorg. Chemie der Universität.
Juni 1941.

Diffusion und Hydratation der Kupfer(II)- und Nickelionen in wässerigen, sauren, neutralen und ammoniakalischen Lösungen.

Von

Gerhart Jander und Heinz Möhr.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 6. 9. 41.)

Wie sich hauptsächlich durch Diffusionsmessungen ergeben hat, bilden alle bisher untersuchten Salze zweisäuriger Basen (mit einer Ausnahme) in ihren wässerigen, hydrolysierenden Lösungen nicht wie die meisten Salze dreisäuriger Basen höhermolekulare Hydrolyseprodukte, sondern bleiben in dem weiten Bereich der Wasserstoffionenkonzentration von stark sauren Lösungen an bis in die Nähe des Auftretens bleibender Fällungen bei Laugezusatz stets monomolekular. Lediglich das Beryllium zeigt in Lösungen, denen bis zu 1 Mol Alkalilauge pro 1 Mol Berylliumsalz hinzugesetzt wird, eine Aggregation zu bimolekularen Kationen. In diesem Zusammenhang wurden nun Kupfer- und Nickelsalzlösungen verschiedener $[H^+]$ nach denselben Gesichtspunkten untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß auch sie in allen Lösungen den gleichen Diffusionskoeffizienten und die gleiche monomolekulare Verteilung der Kationen besitzen, also nicht zur Aggregation neigen.

Weiterhin wurden die tiefblau gefärbten, wässerig-ammoniakalischen Lösungen von Kupfer- und Nickelsalzen, in denen Kupfertetrammin- bzw. Nickelhexamminionen vorliegen, der Diffusion unterworfen. Sowohl die kupfer- als auch die nickelhaltigen Teilchen diffundieren in ihren ammoniakalischen Lösungen erheblich schneller als in den entsprechenden rein wässerigen, sauren oder neutralen Lösungen. Aus den erhaltenen Diffusionskoeffizienten läßt sich unter gewissen Voraussetzungen der Hydratationsgrad der Kupfer- und Nickelionen in den rein wässerigen Lösungen berechnen. Man kommt so beim Kupferion zu 7 bis 8, beim Nickelion zu etwa 10 Molekülen Hydratationswasser.

Schließlich wurde noch eine Anzahl Kupferchloridlösungen mit steigendem Zusatz von Salzsäure bzw. leichtlöslichen Chloriden hergestellt und in ihnen das Diffusionsvermögen der kupferhaltigen Teilchen bestimmt. In diesen Lösungen ist das Kupfer wenigstens zu einem Teil nicht mehr Bestandteil des Kations, sondern des Anions. Dieser Übergang vom kationischen Aquo- in den anionischen Chlorokomplex ist mit einem Anstieg des Diffusionsvermögens verbunden.

1. Zusammenhang und Ziel der Untersuchung.

Vor kurzem berichteten wir[1]) über Diffusionsversuche an den Lösungen der Salze einiger seltener Erden, durch die unsere Kenntnis über den Zustand und die Eigenschaften hydrolysierender Salzlösungen dreisäuriger Basen abgerundet wurde. Auch über einige

[1]) G. Jander und H. Möhr, Z. physik. Chem. (A) **189** (1941) **335**.

zweisäurige Basen liegen derartige Untersuchungen vor. Zahlreiche Diffusions- und Titrationsversuche an Berylliumsalzlösungen[1]) haben ergeben, daß in ihnen — ähnlich wie bei den meisten Lösungen von Salzen dreisäuriger Basen — im sauren Gebiet monomolekulare Metallkationen vorliegen, daß aber mit fallender $[H^+]$, also mit steigender Hydrolyse, höhermolekulare Hydrolyseprodukte, Derivate von Isopolybasen, gebildet werden, und zwar hier berylliumhaltige Kationen von doppeltem Molekulargewicht $(Be-O-Be \cdot aq)^{2+}$. Man kann Berylliumsalzlösungen mit 1 Mol Alkalilauge pro 1 Mol Berylliumsalz versetzen, ohne daß ein bleibender Niederschlag entsteht. An der Eintropfstelle zunächst auftretende Fällungen lösen sich wieder auf. Erst ein noch weiterer Laugenzusatz führt zu bleibenden Niederschlägen von Berylliumhydroxyd, das eventuell durch basisches Salz verunreinigt ist. Die aber mit solchen Fällungen im Gleichgewicht stehenden Lösungen enthalten immer noch dimere Barylliumkationen. Anders liegen die Verhältnisse in Magnesium-[2]), Zink-[3]) und Uranylsalzlösungen[3]). Hier zeigen die betreffenden Kationen, wie sich ebenfalls aus Diffusionsmessungen ergeben hat, über den weiten Bereich der $[H^+]$ vom stark sauren Gebiet an bis in den Bereich der $[H^+]$, in dem bei Laugenzusatz bleibende Fällungen auftreten, die gleiche monomolekulare Verteilung, also ein einfaches Molekulargewicht. Schon ein geringer Laugenzusatz führt zu bleibenden Fällungen.

Um nun festzustellen, zu welchem Typus zweisäuriger Basen Kupfer- und Nickelhydroxyd gehören, ob sie wie das Beryllium mit fortschreitender Hydrolyse in Lösungen eine Aggregation zu höhermolekularen Hydrolyseprodukten zeigen oder wie das Magnesium nicht aggregieren, wurde das Diffusionsvermögen der Kupfer- und Nickelionen in einer Anzahl ihrer Salzlösungen bestimmt.

Darüber hinaus erschienen Kupfer und Nickel noch für die Untersuchung einer weiteren Frage besonders geeignet. Beide Elemente bilden mit Ammoniak in wässeriger Lösung stabile Komplexe. Derartige ammoniakalische Kupfer- und Nickelsalzlösungen wurden der Diffusion unterworfen und das Diffusionsvermögen der kupferhaltigen Teilchen in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration

---

[1]) W. Heukeshoven und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 1. M. Prytz, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 355; **197** (1931) 103. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **43** (1936) 301. [2]) W. Heukeshoven und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 1. [3]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **43** (1936) 300.

von der Eigenkonzentration und von verschiedenen zugehörigen Anionen untersucht. Es war zu erwarten, daß man unter gewissen Voraussetzungen durch Vergleich der Diffusionskoeffizienten des Kupfers und Nickels in den verschiedenen Lösungen zu Aussagen über die Hydratation der Kupfer- und Nickelionen kommen würde. Schließlich wurde noch die Frage untersucht, wie sich der Übergang des Kupfers vom Kationen- in den Anionenkomplex im Diffusionsvermögen bemerkbar macht, und zwar wurden die durch Zusatz von starker Salzsäure oder leicht löslichen Chloriden entstandenen Lösungen der „Kupferchlorwasserstoffsäure" bzw. deren Salze diffundiert. Bevor mit der Darstellung und Besprechung der Ergebnisse begonnen wird, soll noch kurz etwas über die Diffusionsmethode, die verwendeten Präparate und die benutzten Anylasenverfahren gesagt werden.

2. Über die Methode der freien Diffusion, das Ausgangsmaterial der Lösungen und deren Analyse.

Der Diffusionskoeffizient D eines Stoffes ergibt sich aus der von A. Fick[1]) abgeleiteten Differentialgleichung

$$dS = -D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

als die Substanzmenge dS in Molen, die bei dem Konzentrationsgefälle $dc/dx = 1$ in der Zeiteinheit $dt = 1$ Tag durch den Querschnitt $q = 1$ cm² des Diffusionszylinders hindurchwandert.

Die praktische Bestimmung der Diffusionskoeffizienten geschah nach der Methode von Öholm[2]) in der gleichen Weise, wie früher wiederholt beschrieben wurde[3]). Um die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Werte miteinander vergleichen zu können, wurden sie mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten von $+2{\cdot}5\%$ pro Grad Temperaturerhöhung auf 10° umgerechnet. Um den Einfluß der Zähigkeit des jeweiligen Lösungsmittels auszuschalten, wurden die Diffusionskoeffizienten noch mit der experimentell bestimmten Zähigkeit z des jeweiligen Lösungsmittels (im Vergleich zu der des Wassers = 1) multipliziert. So ergeben sich die speziellen Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$, die man direkt miteinander vergleichen kann.

[1]) A. Fick, Pogg. Ann. **94** (1855) 59. [2]) L. W. Öholm, Z. physik. Chem. **50** (1905) 309; **70** (1910) 378. [3]) G. Jander und H. Schulz, Kolloid-Z., Erg.-Bd. **36** (1925) 109. G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **41** (1935) 7 bis 12.

Nach E. RIECKE[1]) besteht zwischen dem Molekulargewicht M und dem Diffusionskoeffizienten D eines Stoffes die folgende Beziehung:

$$D \cdot \sqrt{M} = \text{const.}$$

Eine große Zahl von Experimentaluntersuchungen, unter anderem von H. EULER[2]), I. THOVERT[3]), R. O. HERZOG[4]) sowie G. JANDER und A. WINKEL[5]) haben ergeben, daß das Produkt $D \cdot \sqrt{M}$ zwar keine Universalkonstante ist, daß aber doch für chemisch verwandte oder vergleichbare Stoffe die Konstanz dieses Ausdrucks gewahrt bleibt. Man vergleicht daher zweckmäßig zwei chemisch möglichst verwandte Stoffe und schreibt $D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2}$. Es ist also durch Diffusionsmessungen möglich, von einem Stoff mit bekanntem Molekulargewicht ausgehend, das Molekulargewicht bzw. den Polymerisationsgrad einer unbekannten Molekülart in Lösung festzustellen.

Will man die Diffusionsgeschwindigkeiten von Ionen bestimmen, so ist eine freie Wanderung der Ionen Voraussetzung. Man kann die Aufhebung der elektrostatischen Verkettung der Ionen nach R. ABEGG und E. BOSE[6]) dadurch erreichen, daß man die Diffusion in Gegenwart eines großen (z. B. zehnfachen) Überschusses eines solchen indifferenten Fremdelektrolyten vor sich gehen läßt, der mit dem zu untersuchenden Salz das Gegenion (z. B. ClO_4^-) gemeinsam hat. Das zu untersuchende Ion diffundiert dann praktisch unabhängig, weil es auf seinem ganzen Diffusionswege einen großen Überschuß des Gegenions antrifft.

Für die Herstellung unserer Lösungen benutzten wir, soweit nur irgend möglich, analysenreine Substanzen. Sonst wurden die jeweils reinsten Präparate des Handels verwendet. Die jeweilige Zusammensetzung der Lösungen ist aus den Tabellen zu ersehen. Das Kupferperchlorat wurde von uns selbst dargestellt.

Reinstes Kupferoxyd wurde in der berechneten Menge starker (etwa 60%iger) Überchlorsäure gelöst, etwas eingedampft und abgekühlt. Dabei kristallisierte das Salz in hellblauen, außerordentlich hygroskopischen Kristallen aus. Sie wurden auf Ton im Exsiccator ohne Trockenmittel getrocknet und entsprachen recht genau der Formel $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, wie die Analyse zeigt:

---

[1]) E. RIECKE, Z. physik. Chem. **6** (1890) 564. [2]) H. EULER, Wied. Ann. **63** (1897) 273. [3]) I. THOVERT, C. R. Acad. Sci. Paris **133** (1901) 1197; **134** (1902) 594; **135** (1902) 579. [4]) R. O. HERZOG, Biochem. Z. **11** (1908) 172. Z. Elektrochem. **16** (1910) 1003. [5]) G. JANDER und A. WINKEL, Z. physik. Chem. (A) **149** (1930) 97. [6]) R. ABEGG und E. BOSE, Z. physik. Chem. **30** (1899) 545.

	Cu	ClO_4
ber.	17·15%	53·68%
gef.	17·13%	53·64%

Das Kupfer wurde gewichtsanalytisch als Rhodanür[1]) bestimmt. Zur Perchloratbestimmung wurden gegen 0·3 g des Salzes in 50 bis 60 cm³ absolutem, mit $KClO_4$ gesättigtem Alkohol gelöst und mit einer absolut-alkoholischen Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat gefällt[2]). Nach 12 Stunden wurde das ausgeschiedene Kaliumperchlorat abfiltriert und bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Nach Beendigung jedes Diffusionsversuches wurden die einzelnen Schichten des Diffusionszylinders auf ihren Gehalt an Kupfer bzw. Nickel hin untersucht. Die Bestimmung des Nickels geschah gravimetrisch als Nickeldimethylglyoxim. Das Kupfer wurde jodometrisch nach DE HAËN-LOW in schwefelsaurer Lösung bestimmt.

3. Das Diffusionsvermögen des Kupfers und Nickels in sauren und neutralen wässerigen Lösungen.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einer Reihe von Diffusionsversuchen, die an Kupferperchlorat-, Chlorid- und Sulfatlösungen verschiedener $[H^+]$ durchgeführt wurden. Die Tabelle enthält alle für

Tabelle 1.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der diffundierenden Lösung	$-\log[H^+]$	Zusammensetzung der Überschichtungslösung	$D_{10} \cdot z$
1	$^1/_{10}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + 1 mol. $HClO_4$	~ 0	1 mol. $HClO_4$	0·42
2	$^1/_{10}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + 1 mol. $NaClO_4$	1·6	1 mol. $NaClO_4$	0·43
3	$^1/_{10}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + 1 mol. NH_4ClO_4	1·5	1 mol. NH_4ClO_4	0·44
4	$^1/_{100}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + $^1/_{10}$ mol. $NaClO_4$	2·7	$^1/_{10}$ mol. $NaClO_4$	0·43
5	$^1/_{100}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + $^1/_{10}$ mol. $HClO_4$	~ 1	$^1/_{10}$ mol. $HClO_4$	0·42
6	$^1/_{100}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + $^1/_{10}$ mol. NH_4ClO_4	2·8	$^1/_{10}$ mol. NH_4ClO_4	0·44
7	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 1 mol. HCl	~ 0	1 mol. HCl	0·45
8	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 1 mol. $NaCl$	4·5	1 mol. $NaCl$	0·45
9	$^1/_{100}$ mol. $CuCl_2$ + $^1/_{10}$ mol. $NaCl$	4·9	$^1/_{10}$ mol. $NaCl$	0·44
10	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 1 mol. NH_4Cl	3·7	1 mol. NH_4Cl	0·44
11	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 1 mol. $LiCl$	1·5	1 mol. $LiCl$	0·44
12	$^1/_{10}$ mol. $CuSO_4$ + 1 mol. H_2SO_4	—	1 mol. H_2SO_4	0·41
13	$^1/_{10}$ mol. $CuSO_4$ + 1 mol. $(NH_4)_2SO_4$	4·3	1 mol. $(NH_4)_2SO_4$	0·37
14	$^1/_{20}$ mol. $CuSO_4$ + $^1/_2$ mol. Na_2SO_4	5	$^1/_2$ mol. Na_2SO_4	0·38
15	$^1/_{100}$ mol. $CuSO_4$ + $^1/_{10}$ mol. Na_2SO_4	5·4	$^1/_{10}$ mol. Na_2SO_4	0·41

[1]) I. M. KOLTHOFF und G. H. P. V. DER MEENE, Z. analyt. Ch. **72** (1927) 337.
[2]) E. HEINERTH, Z. Elektrochem. **37** (1931) 63.

das Verständnis notwendigen Angaben über Konzentration, Zusammensetzung und $[H^+]$ der Lösungen. Bei den in der letzten Spalte mitgeteilten Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$ handelt es sich stets um Mittelwerte aus mehreren Parallelversuchen.

Wenn man von den Werten für das Kupfersulfat zunächst absieht (Versuche Nr. 12 bis 15), so läßt die Tabelle etwa den durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}43$—$0{\cdot}44$ erkennen, gleichgültig, ob es sich um Kupferperchlorat oder -chlorid handelt. Auch die Art des überschüssigen Fremdelektrolyten ist von keinem erkennbaren Einfluß auf das Diffusionsvermögen des Kupfers (Versuche Nr. 2 und 3; Nr. 8, 10 und 11). Schließlich läßt sich auch keine Abhängigkeit von der Verdünnung nachweisen (Versuche Nr. 1 und 5; Nr. 2 und 4; Nr. 3 und 6; Nr. 8 und 9). Aus alledem muß der Schluß gezogen werden, daß der wahre Diffusionskoeffizient des — naturgemäß noch hydratisierten — Kupferions gemessen wurde und nicht etwa derjenige einer Komplexverbindung zwischen dem Kupfersalz und dem zugehörigen Anion. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß alle untersuchten Lösungen, soweit sie die gleiche Konzentration an Kupfersalz hatten, auch dieselbe hellblaue Farbe zeigten. Dies gilt besonders auch für die $^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$-Lösungen mit einem Zusatz von 1 mol. Salzsäure bzw. $NaCl$, NH_4Cl und $LiCl$.

Lediglich die Diffusion des Kupfersulfats in Gegenwart von überschüssigem Ammonium- bzw. Natriumsulfat zeigt einen wesentlich niedrigeren Wert (Versuche Nr. 13 und 14). Dies deutet auf eine wenigstens teilweise erfolgte Komplexbildung zwischen dem Kupfersulfat und dem Alkalisulfat etwa nach folgendem Schema hin:

$$Na_2SO_4 + CuSO_4 \rightleftarrows Na_2[Cu(SO_4)_2].$$

In stark schwefelsaurer Lösung (Versuch Nr. 12) sowie bei stärkerer Verdünnung (Versuch Nr. 15) ist dieses Gleichgewicht bereits weitgehend nach links verschoben; die hier gemessenen Diffusionskoeffizienten kommen den Werten für das Kupferion schon sehr nahe. Im festen Zustand kennt man derartige „Doppelsalze“ bereits seit langem und in großer Zahl. Das hier als Beispiel angeführte Natriumkupfersulfat wurde in seinen Bildungsverhältnissen und Eigenschaften von I. KOPPEL[1]) untersucht. Daß aber derartige Komplexe, in denen das Kupfer Bestandteil des Anions ist, auch in Lösungen existieren, geht

[1]) I. KOPPEL, Z. physik. Chem. **42** (1903) 1.

z. B. aus Überführungsversuchen hervor, die E. RIEGER[1]) an Lösungen des „Doppelsalzes" $K_2[Cu(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$ durchgeführt hat.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der diffundierenden Lösung	$-\log[H^+]$	Zusammensetzung der Überschichtungslösung	$D_{10} \cdot z$
1	$^1/_{20}$ mol. $Ni(NO_3)_2 + ^1/_2$ mol. HNO_3	—	$^1/_2$ mol. HNO_3	0·41
2	$^1/_{20}$ mol. $Ni(NO_3)_2 + ^1/_2$ mol. $NaNO_3$	7	$^1/_2$ mol. $NaNO_3$	0·42
3	$^1/_{20}$ mol. $NiCl_2 + ^1/_2$ mol. HCl	—	$^1/_2$ mol. HCl	0·41
4	$^1/_{20}$ mol. $NiCl_2 + ^1/_2$ mol. NH_4Cl	4·6	$^1/_2$ mol. NH_4Cl	0·43
5	$^1/_{20}$ mol. $NiCl_2 + 1$ mol. HCl	~ 0	1 mol. HCl	0·41
6	$^1/_{20}$ mol. $NiSO_4 + ^1/_2$ mol. H_2SO_4	~ 0	$^1/_2$ mol. H_2SO_4	0·38
7	$^1/_{20}$ mol. $NiSO_4 + ^1/_2$ mol. Na_2SO_4	6·4	$^1/_2$ mol. Na_2SO_4	0·36

Die in gleicher Weise an verschiedenen Nickelsalzlösungen durchgeführten Diffusionsversuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sie enthält alle für das Verständnis notwendigen Angaben. Die Koeffizienten sind wieder Mittelwerte aus mehreren Messungen. Aus der Tabelle geht hervor, daß auch das Nickel außer in Sulfatlösungen stets dasselbe Diffusionsvermögen, $D_{10} \cdot z = \sim 0{\cdot}42$, zeigt. Man darf auch hier daraus den Schluß wie beim Kupfer ziehen, daß es sich um den speziellen Diffusionskoeffizienten des hydratisierten Nickelions handelt. Auch die Tatsache, daß der Diffusionskoeffizient des Nickels in Sulfatlösungen (Versuche Nr. 6 und 7) deutlich kleiner ist als in den anderen Nickelsalzlösungen, wurde bereits beim Kupfer und vorher beim Magnesium[2]) beobachtet und erörtert. Der Grund hierfür ist auch in diesem Falle darin zu suchen, daß das Nickelsulfat mit dem Natriumsulfat einen Komplex bildet:

$$NiSO_4 + Na_2SO_4 = Na_2[Ni(SO_4)_2].$$

Im festen Zustand kennt man z. B. das Doppelsalz $Na_2[Ni(SO_4)_2] \cdot 4H_2O$, dessen Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse von I. KOPPEL[3]) untersucht worden sind.

In dem ganzen Gebiet der $[H^+]$ von stark sauren Lösungen bis in die Nähe des Neutralpunktes besitzen also sowohl die kupfer- als auch die nickelhaltigen Kationen stets das gleiche Diffusionsvermögen. Die gleiche Beobachtung wurde schon an einer Anzahl Magnesium-

[1]) E. RIEGER, Z. Elektrochem. **7** (1901) 863. [2]) W. HEUKESHOVEN und A. WINKEL, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 4. [3]) I. KOPPEL, Z. physik. Chem. **52** (1905) 385.

salzlösungen[1]) sowie Zinknitratlösungen[2]) verschiedener $[H^+]$ gemacht. Das bedeutet also: Die Kationen all dieser zweiwertigen Basen ändern mit sinkender $[H^+]$ der Lösung ihre Molekulargröße nicht, sondern bleiben stets monomolekular. Die Hydrolyse z. B. der Kupfersalze dürfte etwa nach folgendem Schema verlaufen:

$$[(Cu \cdot \text{aq}) \cdot ClO_4]^+ + H_2O \rightleftarrows [(Cu \cdot \text{aq}) \cdot OH]^+ + H^+ + ClO_4^-.$$

Die Schreibweise $(Cu \cdot \text{aq})$ soll die mehr oder weniger starke Hydratation des Kupferions ausdrücken. Das primäre Hydrolyseprodukt $[(Cu \cdot \text{aq}) \cdot OH]^+$ vermag also nicht, wie beispielsweise beim Beryllium[3]), zu aggregieren und höhere, etwa bimolekulare Komdensationsprodukte zu bilden. Versetzt man eine ursprünglich saure Kupfersalzlösung mit soviel Lauge, daß das molare Verhältnis $HCl : Cu(OH)_2 = 2:1$ unterschritten wird, so entstehen bleibende Niederschläge von Kupferhydroxyd, eventuell verunreinigt durch stark basische Salze.

4. Das Diffusionsvermögen des Kupfers und Nickels in wässerig-ammoniakalischen Lösungen.

Versetzt man die Lösung irgendeines Kupfer(II)-salzes langsam fortschreitend mit Ammoniak, so bildet sich zunächst ein hellblau gefärbter Niederschlag von vorwiegend Kupferhydroxyd. Nach Zusatz von 1 Mol Ammoniak auf 1 Mol Kupfer ist etwa die Hälfte, nach Zusatz von 2 Molen NH_3 das gesamte, ursprünglich in Lösung vorhandene Kupfer ausgefällt. Fügt man darüber hinaus weiter Ammoniak hinzu, so geht der entstandene Niederschlag mit tiefblauer Farbe wieder in Lösung, und zwar ist nach Zusatz von weiteren 2 Molen NH_3 — wenn also das molare Verhältnis $Cu : NH_3 = 1:4$ geworden ist — das ganze Kupfer wieder in Lösung gegangen. Versetzt man die Lösung mit weiterem Ammoniak im Überschuß, so ändert sich an der Farbe sowie an dem äußerlich erkennbaren Zustand der Lösung nichts mehr.

Man nimmt allgemein an, daß in diesen tiefblau gefärbten ammoniakalischen Kupfersalzlösungen das Kupfer als Kationenkomplex in Form von $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-Ionen vorliegt. Hierfür gibt es zahlreiche Beweise. Nach einer dynamischen Methode bestimmte z. B. D. Kono-

[1]) W. Heukeshoven und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 4.
[2]) G. Jander und K. F. Jahr, Kolloid-Beih. **43** (1936) 299. [3]) W. Heukeshoven und A. Winkel, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 1. M. Prytz, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 355; **197** (1931) 103.

WALOW[1]) die durch Zusatz verschiedener Kupfer(II)-salze verursachte Erniedrigung des Ammoniakpartialdruckes einer Ammoniaklösung. Aus seinen Meßergebnissen berechnet er die Zahl der NH_3-Moleküle im Komplex und kommt zu Werten zwischen 3·42 und 4·04. Daß der Ammoniakteildruck einer 1 norm. NH_3-Lösung proportional der $CuSO_4$-Konzentration abnimmt, wurde auch von W. GAUS[2]) gefunden, wie die folgenden Zahlen zeigen:

1 norm. NH_3 $CuSO_4$

$CuSO_4$	Tensionsabnahme (mm Hg)
0·0491 norm.	2·49
0·0982 norm.	5·02

LOCKE und FORSSALL[3]) berechnen nun auch hieraus die Zahl der Ammoniakmoleküle des in Lösung befindlichen Kupferkomplexes und kommen zu 3·77 bzw. 3·80. DAWSON und MCCRAE[4]) bestimmten die Verteilung des Ammoniaks zwischen Chloroform und der wässerigen Lösung, wobei sie der Änderung des Verteilungskoeffizienten mit der Änderung der NH_3-Konzentration Rechnung trugen. Auch sie erhalten sowohl in 0·1 norm. wie in verdünnteren Kupfersulfat- und Chloridlösungen für die an 1 Mol Cu gebundenen Mole NH_3 Werte, die sich 4 nähern. LOCKE und FORSSALL bestimmten ebenso wie GAUS die NH_3-Teildrucke nach der dynamischen Methode. Bei ihren Berechnungen berücksichtigten sie noch eine Fehlerquelle, nämlich die aussalzende Wirkung des gelösten Salzes. Einige ihrer Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Konzentration an $CuSO_4$: 0·1175 Mol/l. Temperatur 25°.

Konzentration an NH_3 (Mol/l)	Gebundenes NH_3 (Mol/l)	Molverhältnis $\frac{\text{geb. } NH_3}{Cu}$	
		unkorr.	korr.
0·596	0·425	3·62	3·94
0·803	0·432	3·68	4·00
0·804	0·432	3·68	4·00
0·993	0·439	3·73	4·05
0·995	0·439	3·73	4·05

[1]) D. KONOWALOW, J. russ. phys.-chem. Ges. **31** (1899) 910. [2]) W. GAUS, Z. anorg. allg. Chem. **25** (1900) 260. [3]) J. LOCKE und J. FORSSALL, Amer. chem. J. **31** (1904) 269. [4]) H. M. DAWSON und I. MCCRAE, J. chem. Soc. London **77** (1900) 1239; **79** (1901) 1072.

Das Vorhandensein des Komplexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ in der wässerigen Lösung darf daher als bewiesen gelten.

Eine weitere Stütze hierfür bedeuten die zahlreichen, aus derartigen Lösungen erhaltenen kristallisierten Kupfertetramminsalze. Man kennt z. B. $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ mit oder ohne Kristallwasser (Bouzat[1]). Es muß jedoch erwähnt werden, daß es auch noch feste Verbindungen mit mehr oder weniger NH_3 im Molekül gibt. Von allen diesen ist jedoch stets das Tetrammin das in wässeriger Lösung beständigste.

Derartige ammoniakalische Kupfersalzlösungen wurden nun der Diffusion unterworfen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4 (Versuche Nr. 1 bis 11) vereinigt. Die Zusammensetzung der Lösungen ist aus der Tabelle ersichtlich. Die Zahlen in der vorletzten Spalte „NH_3-Überschuß in Molen" beziehen sich immer auf 1 Mol Kupfertetramminsulfat bzw. -perchlorat. Die mitgeteilten Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z$ sind wieder Mittelwerte aus jeweils drei oder mehr Parallelversuchen.

Die Tabelle läßt folgendes erkennen: Durchweg diffundiert das Kupfer in ammoniakalischer Lösung schneller als in saurer oder neutraler. Wie weiter oben (S. 86) mitgeteilt wurde, beträgt der Diffusionskoeffizient des hydratisierten Kupferions $D_{10} \cdot z = \sim 0{\cdot}43$. Hier zeigen nun mit einer Ausnahme (Versuch Nr. 6) alle untersuchten Lösungen etwa den gleichen Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}53$. Es ist für das Diffusionsvermögen gleichgültig, ob die Lösung nur ebenso viel Ammoniak enthält, wie zur Bildung des Komplexes $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ notwendig ist (Versuch Nr. 1), oder ob darüber hinaus noch wenig oder viel Ammoniak im Überschuß vorhanden ist (Versuche Nr. 2 bis 5). Eine Erhöhung der Gesamtkonzentration der Lösungen um das Fünffache oder gar Zehnfache hat ebenfalls keinen Einfluß (Versuche Nr. 7 und 8). Schließlich wirkt sich auch der Übergang vom Sulfat zum Perchlorat nicht merklich im Diffusionsvermögen aus (Versuche Nr. 9 bis 11).

Aus den Versuchen folgt also, daß in allen untersuchten Lösungen kupferhaltige Teilchen vom gleichen Ionengewicht vorhanden sind. Nach allem, was bereits weiter oben gesagt ist, geht man wohl nicht fehl in der Annahme, daß es sich um das Kupfertetramminion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ handelt. Aus der Tatsache, daß selbst ein großer Ammoniaküberschuß — bis zu 50 Mole NH_3 auf 1 Mol Cu! — (Versuch Nr. 5)

[1]) Bouzat, C. R. Acad. Sci. Paris **134** (1902) 1216; **135** (1902) 292.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der diffundierenden Lösung	$-\log[H^+]$	Zusammensetzung der Überschichtungslösung	NH_3-Überschuß in Molen	$D_{10} \cdot z$
1	$^1/_{100}$ mol. $CuSO_4$ + $^4/_{100}$ mol. NH_3 + $^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	8·6	$^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	0	0·53
2	$^1/_{100}$ mol. $CuSO_4$ + $^5/_{100}$ mol. NH_3 + $^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	8·8	$^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^1/_{100}$ mol. NH_3	1	0·52
3	$^1/_{100}$ mol. $CuSO_4$ + $^{10}/_{100}$ mol. NH_3 + $^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	9·1	$^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^6/_{100}$ mol. NH_3	6	0·53
4	$^1/_{100}$ mol. $CuSO_4$ + $^{20}/_{100}$ mol. NH_3 + $^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	9·3	$^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^{16}/_{100}$ mol. NH_3	16	0·53
5	$^1/_{100}$ mol. $CuSO_4$ + $^{50}/_{100}$ mol. NH_3 + $^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	9·8	$^1/_{10}$ mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^{46}/_{100}$ mol. NH_3	46	0·53
6	$^1/_{20}$ mol. $CuSO_4$ + $^5/_{20}$ mol. NH_3 + $^1/_2$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	8·7	$^1/_2$ mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^1/_{20}$ mol. NH_3	1	0·49
7	$^1/_{20}$ mol. $CuSO_4$ + $^{10}/_{20}$ mol. NH_3 + $^1/_2$ mol. $(NH_4)_2SO_4$	9·2	$^1/_2$ mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^6/_{20}$ mol. NH_3	6	0·52
8	$^1/_{10}$ mol. $CuSO_4$ + $^5/_{10}$ mol. NH_3 + 1 mol. $(NH_4)_2SO_4$	8·7	1 mol. $(NH_4)_2SO_4$ + $^1/_{10}$ mol. NH_3	1	0·52
9	$^1/_{100}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + $^5/_{100}$ mol. NH_3 + $^1/_{10}$ mol. NH_4ClO_4	8·6	$^1/_{10}$ mol. NH_4ClO_4 + $^1/_{100}$ mol. NH_3	1	0·53
10	$^1/_{20}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + $^5/_{20}$ mol. NH_3 + $^1/_2$ mol. NH_4ClO_4	8·7	$^1/_2$ mol. NH_4ClO_4 + $^1/_{20}$ mol. NH_3	1	0·54
11	$^1/_{10}$ mol. $Cu(ClO_4)_2$ + $^1/_2$ mol. NH_3 + 1 mol. NH_4ClO_4	9·2	1 mol. NH_4ClO_4 + $^1/_2$ mol. NH_3	5	0·54
12	$^1/_{20}$ mol. $Ni(NO_3)_2$ + $^7/_{20}$ mol. NH_3 + $^1/_2$ mol. NH_4NO_3	9·2	$^1/_2$ mol. NH_4NO_3 + $^1/_{20}$ mol. NH_3	1	0·51
13	$^1/_{20}$ mol. $Ni(NO_3)_2$ + $^{12}/_{20}$ mol. NH_3 + $^1/_2$ mol. NH_4NO_3	9·6	$^1/_2$ mol. NH_4NO_3 + $^6/_{20}$ mol. NH_3	6	0·51

sowie eine Steigerung der Eigenkonzentration der Lösungen um das Fünf- und Zehnfache nicht den geringsten Einfluß auf die Diffusion der ammoniakalischen Kupferionen ausübt, muß man schließen, daß der zwischen Kupfer und Ammoniak gebildete Komplex sehr stabil ist. Selbst in den verdünnten Lösungen (0·01 mol. an *Cu*) ergeben die Diffusionsmessungen noch keinerlei Andeutungen für den Zerfall des Komplexes.

Auch aus optischen Absorptionsmessungen im Ultraviolett an Kupfersulfatlösungen mit steigendem Zusatz von NH_3 wird von

H. Ley und Mitarbeitern[1]) der Schluß gezogen, daß bei höheren Ammoniakkonzentrationen in den Lösungen bei weitem der Kupfertetramminkomplex vorherrschend ist.

Anschließend wurde nun auch das Nickel hinsichtlich seines Diffusionsvermögens in wässerig-ammoniakalischer Lösung untersucht. Auch das Nickel bildet mit Ammoniak einen blau gefärbten Komplex, den man als Nickelhexamminion, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, formuliert. Diese Zusammensetzung des Komplexes folgt aus Verteilungsversuchen, die E. Lohmann[2]) an ammoniakalischen Nickelsalzlösungen durchgeführt hat. Als Verteilungssystem benutzte er Chloroform—Wasser. Aus den Versuchen geht hervor, daß mit steigender Ammoniakkonzentration die Zahl der an 1 Nickel gebundenen Ammoniakmoleküle nahezu gleich 6 wird. Zu ähnlichen Werten kommt H. J. de Wijs[3]), der nach der dynamischen Methode den Dampfdruck des NH_3 über der ammoniakalischen Salzlösung bestimmte. Er findet in einer Lösung von der Zusammensetzung 0·0478 mol. $NiSO_4$ + 1·883 mol. NH_3 den Wert 5·7 und in der Lösung (0·0345 mol. $NiSO_4$ + 1·740 mol. NH_3) die Zahl 6·1 für das Verhältnis von gebundenem $NH_3 : Ni$. Die Berechtigung der Annahme von Nickelhexamminionen in den Lösungen ergibt sich auch aus der Existenz zahlloser fester Hexamminsalze. R. Salvadori[4]) erhielt ein Nickelhexamminperchlorat, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$, als violetten, ziemlich beständigen Niederschlag. Die Hexamminsalze der Nickelhalogenide erhält man aus Lösungen, je nachdem, wie schnell man fällt, als mehr oder weniger gut ausgebildete, blauviolette Kristalle.

Es wurden nun zwei solcher Lösungen mit einem Überschuß von 1 bzw. 6 Molen NH_3 pro 1 Mol $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ hergestellt und der Diffusion unterworfen. Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in Tabelle 4, Versuche Nr. 12 und 13 (S. 91). Wie man sieht, diffundiert das Nickel in beiden Lösungen gleich schnell. Der Diffusionskoeffizient des Nickels in ammoniakalischen Lösungen beträgt $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}51$. Demgegenüber diffundierte das Nickel in saurer oder neutraler Lösung viel langsamer. Der durchschnittliche Diffusionskoeffizient betrug da $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}42$ (vgl. S. 87). Die Verhältnisse liegen also beim Nickel qualitativ genau so wie beim Kupfer.

---

[1]) H. Ley, Z. anorg. allg. Chem. **164** (1927) 392. H. Ley und F. Vanheiden, Z. anorg. allg. Chem. **188** (1930) 241. E. Lohmann, Diss. Münster 1926. [2]) E. Lohmann, Diss. Münster 1926, S. 21. [3]) H. J. de Wijs, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44** (1925) 668. [4]) R. Salvadori, Gazz. chim. Ital. **42**, I (1912) 458ff.

5. Die Hydratation der Kupfer- und Nickelionen.

Die in den beiden vorhergehenden Abschnitten mitgeteilten Ergebnisse von Diffusionsmessungen an sauren und neutralen Kupfer- und Nickelsalzlösungen einerseits und ihren wässerig-ammoniakalischen Lösungen andererseits ermöglichen es nun, unter gewissen Voraussetzungen Rückschlüsse auf die Hydratation der Kupfer- und Nickelionen zu ziehen. Der Diffusionskoeffizient des Kupfers in saurer bzw. nahezu neutraler Lösung betrug $D_{10} \cdot z = \sim 0{\cdot}43$, in ammoniakalischer Lösung dagegen $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}53$. Wie bereits weiter oben auseinandergesetzt wurde, ist man zu der Annahme berechtigt, daß in allen untersuchten ammoniakalischen Lösungen Kupfertetramminionen, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, vorliegen (Mol.-Gew. $= 131{\cdot}7$). Setzt man nun in die Gleichung $D_1 \cdot \sqrt{M_1} = D_2 \cdot \sqrt{M_2}$ bzw. in die umgewandelte Form

$$M_1 = \frac{D_2^2}{D_1^2} \cdot M_2$$

die entsprechenden Werte ein ($D_1 = 0{\cdot}43$; $D_2 = 0{\cdot}53$; $M_2 = 131{\cdot}7$), so erhält man für die hydratisierten Kupferionen in saurer bzw. neutraler Lösung ein Teilchengewicht $M_1 = 200$. Zieht man hiervon das Molekulargewicht des Kupfers $= 63{\cdot}6$ ab, so bleibt für das an das Kupfer gebundene Wasser ein Gewicht von $136{\cdot}4$ übrig. Das entspricht einer Wasserhülle von 7 bis 8 Molekülen für das Kupferion.

Es sei noch einmal hervorgehoben, daß diese Berechnung des Teilchengewichtes und damit der Hydratation aus dem Diffusionskoeffizienten auf der Grundannahme beruht, daß der an den ammoniakalischen Kupfersalzlösungen gemessene Wert $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}53$ auch tatsächlich dem komplexen Ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ zukommt und nicht etwa einem Komplex, der außer den 4 NH_3-Molekülen etwa noch weiteres Hydratwasser enthält. Daß man zu dieser Annahme berechtigt ist, geht aus einer Arbeit von P. Spinoglio[1]) hervor, der die Hydratation einer Reihe von Salzen nach der Methode der Verteilungskoeffizienten bestimmte. Er ermittelte unter anderem folgende Hydratationszahlen: Für das gesamte $CuCl_2$-Molekül $= 13{\cdot}42$; für das $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$-Molekül $= 1{\cdot}869$. Der Eintritt von NH_3 in das Molekül führt also praktisch zum Verschwinden der Hydratation.

Man kann nun auch für das Nickel genau so, wie es beim Kupfer geschehen ist, mit Hilfe der beiden gemessenen Diffusionskoeffizienten

---

[1]) P. Spinoglio, Atti R. Ist. Veneto Sci., Lettere Arti **96**, II (1937) 235ff.

($D_{10} \cdot z = 0{\cdot}42$ in saurer bzw. neutraler wässeriger Lösung, $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}51$ in wässerig-ammoniakalischer Lösung) und unter der Annahme, daß der in den ammoniakalischen Lösungen ermittelte Wert tatsächlich dem Nickelhexamminion, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, mit einem Molekulargewicht von 160·9 zukommt, das Teilchengewicht des hydratisierten Nickelions in sauren und neutralen Lösungen berechnen. Man kommt dabei zu einem Wert von rund 240; d. h. das Nickel ist in diesen Lösungen noch von einer Hülle aus etwa 10 Wassermolekülen umgeben.

Vor allem von H. ULICH[1]) ist des öfteren die Notwendigkeit betont worden, rein begrifflich zwischen einer „engeren" oder „chemischen" und einer „weiteren" oder „physikalischen" Solvatation zu unterscheiden. Hierbei entspricht die engere Solvatation der Bildung eines Komplexions aus Ion + Lösungsmittelmolekülen, während man unter der weiteren Solvatation die sich über viele Molekülschichten erstreckende, asymptotisch nach außen abklingende Wirkung der Ionen auf das Lösungsmittel zu verstehen hat. Im großen und ganzen dürfte es sich bei den von uns aus den Diffusionskoeffizienten errechneten Hydratzahlen des Kupfers und Nickels um die engere oder chemische Hydratation handeln. Die auf diese Weise ermittelte Anzahl von Wassermolekülen muß immerhin mit dem Metallion so fest verbunden sein, daß sie in das Ionengewicht mit eingeht.

Beim Vergleich der von uns für das Kupfer- und Nickelion gefundenen Hydratzahlen mit den auf anderem Wege ermittelten Werten seien zunächst zwei Methoden erwähnt, die in theoretisch eindeutiger Weise[2]) eine Bestimmung der „chemischen" Solvatationszahlen ermöglichen; und zwar handelt es sich um ihre Berechnung aus den beobachteten Ionenbeweglichkeiten und Ionenentropien. Nach den Berechnungen von H. ULICH[3]) aus der Ionenbeweglichkeit beträgt die Hydratation des zweiwertigen Kupferions 10·5 bis 12·5. Für Nickel liegen keine Berechnungen vor. Der von uns aus den Diffusionskoeffizienten für das Kupfer errechnete Wert war 7 bis 8. Auch nach den übrigen zahlreichen Methoden zur Ermittlung von Solvatationszahlen, z. B. der Methode der elektrolytischen Wasser-

---

[1]) H. ULICH, Z. phys. Chem. (A) **168** (1934) 141. Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik, **6**, Abschn. II B. Leipzig **1933**. [2]) G. KORTÜM, Elektrolytlösungen (Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. V). Leipzig **1941**, S. 462ff. [3]) H. ULICH, Z. Elektrochem. **36** (1930) 505.

überführung[1]), nach kryoskopischen Messungen[2]) sowie aus der Aktivitätsänderung zugesetzter Nichtelektrolyte[3]) sind keine Hydratationszahlen für die Kupfer- und Nickelionen bestimmt worden.

Auf dem von uns angedeuteten Wege wird es also vielleicht möglich sein, der Frage nach der Hydratation der Ionen experimentell etwas näher zu kommen. Man bestimmt von einem Element die speziellen Diffusionkoeffizienten in saurer und neutraler Lösung und gleichzeitig die Koeffizienten einiger gut definierter, möglichst stabiler Komplexverbindungen desselben Elementes. Die erhaltenen Zahlen sind dann vergleichbar und ermöglichen Aussagen über den Hydratationsgrad des Ions.

Abschließend sei noch erwähnt, daß vor einer Reihe von Jahren H. Brintzinger und Mitarbeitern[4]) auf einem nicht unähnlichen Wege die Hydratation zahlreicher einfacher und komplexer Ionen berechnet haben. Sie bestimmten mit Hilfe der Dialyse durch eine Kuprophanmembran die Teilchengewichte einer Anzahl von Metallionen. Je nachdem, ob sie das als Bezugsion dienende Thiosulfat unhydratisiert oder als mit 12 oder 21 Molekülen H_2O hydratisiert zugrunde legen, kommen sie bei Kupfer und Nickel für die „chemische" Hydratation zu je 6 Molekülen, für die Gesamthydratation zu je 24 oder zu 37 bis 38 Molekülen H_2O. An dem von Brintzinger eingeschlagenen Verfahren ist von O. Schmitz-Dumont[5]) Kritik geübt worden. Es wird dabei darauf hingewiesen, daß es unmöglich ist, aus den Dialysekoeffizienten beides zugleich, die Gesamthydratation und die Zahl der komplex gebundenen Wassermoleküle, zu ermitteln (vgl. auch die anschließende Polemik)[6]). Inzwischen hat sich auch durch die Arbeiten

---

[1]) H. Remy, Z. physik. Chem. **89** (1915) 529. Fortschr. Physik, Chemie u. physik. Chem. **19** (1927) 77. G. Baborovský, Z. physik. Chem. **129** (1927) 129. G. Baborovský und A. Wagner, Z. physik. Chem. **131** (1928) 129; **163** (1933) 122. [2]) F. Bourion und Mitarbeiter, C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 2149; **204** (1937) 1420, 1562, 1872; **205** (1937) 662; **206** (1938) 1967, und zahlreiche weitere Arbeiten. [3]) W. Seith, Z. physik. Chem. **117** (1925) 257. H. Freundlich und A. Schnell, Z. physik. Chem. **133** (1928) 151. P. P. Kosakewitsch und N. A. Ismailow, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 295. [4]) H. Brintzinger und Ch. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 113. H. Brintzinger, Ch. Ratanarat und H. Osswald, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 101. H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935) 221. [5]) O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allg. Chem. **226** (1935) 33. [6]) H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 341, 351. O. Schmitz-Dumont, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936) 347.

von G. JANDER und H. SPANDAU[1]) sowie von Á. v. KISS und V. ÁCS[2]) die Ungeeignetheit der Kuprophan- und Cellophanmembranen zu Molekular- und Ionengewichtsbestimmungen erwiesen. Daher erscheinen uns die von H. BRINTZINGER mitgeteilten Hydratationszahlen nicht diskutierbar.

6. Das Diffusionsvermögen des Kupfers im Anionenkomplex.

Diffusionsversuche an Kupfersulfatlösungen, die noch einen zehnfachen Überschuß an Natriumsulfat bzw. Ammoniumsulfat enthielten, hatten einen wesentlich niedrigeren Diffusionskoeffizienten für das Kupfer geliefert als die Messungen an Perchlorat- und Chloridlösungen (Tabelle 1, S. 85). Daraus wurde auf eine in der Lösung wenigstens teilweise erfolgte Komplexbildung zu einem Doppelsulfat geschlossen. Bei der Dissoziation solcher Doppelsalze müssen aber wenigstens zum Teil komplexe kupferhaltige Anionen entstehen. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die bereits erwähnten Überführungsversuche von E. RIEGER[3]) beweisen. Diese Sulfatkomplexe sind aber nicht die einzigen, in denen das Kupfer im Anion enthalten ist.

Es ist eine seit langem bekannte Tatsache, daß $CuCl_2$-Lösungen durch genügenden Zusatz von Salzsäure oder leichtlöslichen Chloriden wie $LiCl$, NH_4Cl, $CaCl_2$ usw. ihre Farbe von blau über grün nach gelb hin ändern. An stärker salzsauren, 0·1 mol. $CuCl_2$-Lösungen wurden folgende Farben beobachtet:

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Lösung	Farbe
$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 1 norm. HCl	hellblau
$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 2 norm. HCl	blaugrün
$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 3 norm. HCl	grün
$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 4 norm. HCl	│
$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 5 norm. HCl	↓
$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 6 norm. HCl	gelbgrün

Diese Farbänderungen deuten schon auf Konstitutionsänderungen hin. Daß es sich hierbei um eine Bildung von komplexen kupferhaltigen Anionen handelt, geht aus einer großen Zahl von Versuchen

[1]) G. JANDER und H. SPANDAU, Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 325; 187 (1940) 13; 188 (1941) 65. [2]) Á. v. KISS und V. ÁCS, Z. anorg. allg. Chem. 247 (1941) 190. [3]) E. RIEGER, Z. Elektrochem. 7 (1901) 863.

hervor (vgl. z. B. F. G. DONNAN und Mitarbeiter[1])). Den schlagendsten Beweis aber liefern die Überführungsmessungen von V. KOHLSCHÜTTER[2]). Unterwirft man die gelbbraune Lösung von $CuCl_2$ in konzentrierter Salzsäure, mit Salzsäure überschichtet, in einem U-Rohr der Elektrolyse, so wandert die gelbbraune Zone zur Anode. Die Lösung enthielt also zweifellos komplexe Anionen, die — nach der Zusammensetzung fester Verbindungen zu urteilen — wahrscheinlich die Formel $(CuCl_4)^{2-}$ oder $(CuCl_3)^{-}$ besitzen.

In diesem Zusammenhang wurde nun die Frage untersucht, wie sich der Übergang des Kupfers vom Kation in das Anion im Diffusionsvermögen bemerkbar macht. Es wurde eine Reihe 0·1 mol. $CuCl_2$-Lösungen hergestellt, deren Salzsäuregehalt von 1 norm. bis 6 norm. gesteigert wurde. Die Überschichtungslösungen hatten natürlich denselben Gehalt an Salzsäure wie die zugehörigen Diffusionslösungen. Tabelle 6 enthält die Versuchsergebnisse (Versuche Nr. 1 bis 6).

Tabelle 6.

Vers. Nr.	Zusammensetzung der diffundierenden Lösung	Zusammensetzung der Überschichtungslösung	$D_{10} \cdot z$
1	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 1 norm. HCl	1 norm. HCl	0·45
2	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 2 norm. HCl	2 norm. HCl	0·45
3	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 3 norm. HCl	3 norm. HCl	0·49
4	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 4 norm. HCl	4 norm. HCl	0·51
5	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 5 norm. HCl	5 norm. HCl	0·55
6	$^1/_{10}$ mol. $CuCl_2$ + 6 norm. HCl	6 norm. HCl	0·55
7	$^1/_{20}$ mol. $NiCl_2$ + 1 norm. HCl	1 norm. HCl	0·41
8	$^1/_{20}$ mol. $NiCl_2$ + 4 norm. HCl	4 norm. HCl	0·44

Wie man sieht, zeigt das Kupfer in 1 norm. Salzsäure den gleichen Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0{\cdot}45$ wie in 1 mol. $NaCl$ (Tabelle 1, Versuch Nr. 8, S. 85). Es handelt sich um den auch an Kupferperchloratlösungen gemessenen Koeffizienten des hydratisierten Kupferions. Mit steigendem Gehalt an Salzsäure nimmt auch das Diffusionsvermögen zu. Trägt man die gemessenen Diffusionskoeffizienten in

[1]) F. G. DONNAN und H. BASSETT (zus. mit C. J. J. FOX), J. chem. Soc. London 81 (1902) 939. [2]) V. KOHLSCHÜTTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 37 (1904) 1160.

Abhängigheit von dem Gehalt der Lösung an Salzsäure graphisch auf, so ergibt sich das durch Abb. 1 dargestellte Bild.

Bis zu einer Lösung, die 2 norm. an HCl ist, bleibt das Diffusionsvermögen der kupferhaltigen Teilchen konstant. Man muß annehmen, daß hier die Diffusionsgeschwindigkeit durch das hydratisierte Kupferion, $(Cu \cdot \mathrm{aq})^{2+}$, bestimmt wird. Bei höheren Salzsäurekonzentrationen (von 5 norm. ab) beobachtet man wieder einen konstanten Diffusionskoeffizienten. Er dürfte vielleicht zu kupferhaltigen Teilchen von folgender Formel gehören: $(CuCl_3)^-$ oder $(CuCl_4)^{2-}$. Diesen Schluß

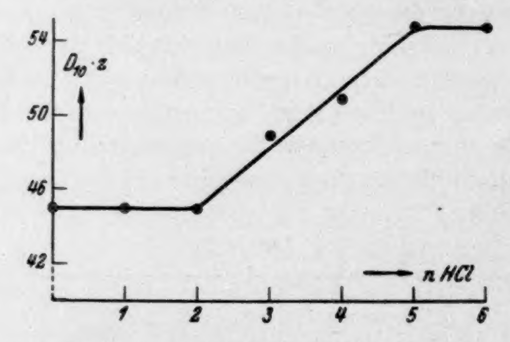


Abb. 1. Diffusionsvermögen der Kupferionen in Salzsäurelösungen verschiedener Konzentration. Die Zahlenwerte für $D_{10} \cdot z$ auf der Ordinate sind durch 100 zu dividieren. Es muß also 0·42, 0·46 usw. heißen.

kann man aus der Zusammensetzung fester Verbindungen ziehen. Aus abgekühlten, stark konzentrierten HCl-Lösungen sind die folgenden granatroten komplexen Säuren isoliert worden:

$H(CuCl_3) \cdot 3H_2O$ (Engel[1])).

$H_2(CuCl_4) \cdot 5H_2O$ (Sabatier[2])).

A. Naumann[3]) erhielt aus einer Lösung von $CuCl_2$ in Äthylacetat beim Einleiten von Salzsäuregas einen braunen Niederschlag von $CuCl_2 \cdot 2HCl$, also die Säure $H_2(CuCl_4)$.

Es wurden auch eine Anzahl von Diffusionsversuchen an Kupferchloridlösungen durchgeführt, die statt der Salzsäure einen mehr oder weniger großen Zusatz von Lithiumchlorid bzw. Ammoniumchlorid enthielten. Diese Lösungen zeigten hinsichtlich des Diffusionsver-

[1]) Engel, C. R. Acad. Sci. Paris **106** (1888) 273; **107** (1888) 178. [2]) Sabatier, C. R. Acad. Sci. Paris **106** (1888) 1724; **107** (1888) 40. [3]) A. Naumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 999.

mögens der kupferhaltigen Teilchen qualitativ dasselbe Verhalten wie die mit Salzsäure versetzten Lösungen. In quantitativer Hinsicht unterschieden sie sich jedoch davon.

Um zu sehen, ob sich das Nickel dem Kupfer auch in dieser Hinsicht ähnlich verhält, wurde ein Diffusionsversuch mit einer $^1/_{20}$ mol. $NiCl_2$-Lösung angesetzt, die außerdem noch 4 norm. an HCl war. Gegenüber einer an $NiCl_2$ gleichkonzentrierten, an HCl 1 norm. Lösung zeigte sie eine zwar nur schwache, aber immerhin wahrnehmbare Farbänderung nach gelbgrün hin. Auch der Diffusionskoeffizient (Tabelle 6, Versuch Nr. 8) lag deutlich höher als in 1 norm. HCl (Tabelle 6, Versuch Nr. 7). Wir erkennen also auch beim Nickel das Bestreben, in stärker salzsaurer Lösung schneller zu diffundieren als in Lösungen von geringerer HCl-Konzentration. Man darf annehmen, daß auch das Nickel in starker Salzsäure einen Anionenkomplex bildet, nur wird das Gleichgewicht wahrscheinlich erst durch größere HCl-Konzentrationen zur Seite dieses Komplexes gedrängt werden.

Im festen Zustand kennt man von derartigen Komplexverbindungen z. B. $3NiCl_2 \cdot 2HCl \cdot 1{,}5H_2O$ (F. Reitzenstein[1])). Wesentlich häufiger und zahlreicher sind die Doppelsalze aus Nickelchlorid und Alkalichloriden. Von Lithium-Nickelchloriden z. B. hat H. Benrath[2]) bei der Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse im System $NiCl_2—LiCl—H_2O$ drei aufgefunden, und zwar

$NiCl_2 \cdot 4LiCl \cdot 10H_2O$ von Temperaturen unter 0° bis etwa 23°;
$NiCl_2 \cdot 2LiCl \cdot 4H_2O$ zwischen etwa 23° und etwa 60°;
$NiCl_2 \cdot LiCl \cdot 2H_2O$ oberhalb etwa 60°.

7. Zusammenfassung.

1. Zahlreiche Diffusionsversuche an Kupferperchlorat- und Kupferchloridlösungen sowie an Nickelnitrat- und Nickelchloridlösungen in Gegenwart eines zehnfachen Überschusses an indifferentem Fremdelektrolyt und bei verschiedener $[H^+]$ liefern stets einen konstanten Diffusionskoeffizienten für die Kupfer- und Nickelionen. Es handelt sich offenbar um die Diffusionskoeffizienten der hydratisierten Kupfer- bzw. Nickelionen. Kupfer- und Nickelsalze zeigen also nicht, wie Berylliumsalze, in ihren Lösungen mit steigender Hydrolyse eine Aggregation, sondern bleiben, wie z. B. die Magnesium- und Zinksalze,

[1]) F. Reitzenstein, Z. anorg. allg. Chem. 18 (1898) 269/70. [2]) H. Benrath, Z. anorg. allg. Chem. 205 (1932) 417.

über den ganzen Bereich der $[H^+]$ bis zum Bereich bleibender Fällungen bei Laugezusatz monomolekular.

2. Die Diffusionskoeffizienten der kupfer- und nickelhaltigen Teilchen in Sulfatlösungen bei Gegenwart eines zehnfachen Überschusses von Alkalisulfat liegen wesentlich tiefer als in den übrigen Salzlösungen. Der Grund hierfür liegt in einer wenigstens teilweise erfolgten Komplexsalzbildung zwischen dem Schwermetallsulfat und dem Alkalisulfat.

3. Das Diffusionsvermögen der Kupfer- und Nickelionen in ihren tiefblau gefärbten, wässerig-ammoniakalischen Lösungen ist wesentlich größer als in den ammoniakfreien, wässerigen Lösungen. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten müssen dem $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$- bzw. dem $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$-Ion zugeschrieben werden. Ein mehr oder weniger großer Ammoniaküberschuß, eine Veränderung der Gesamtkonzentration sowie ein Wechsel des zugehörigen Anions haben keinerlei Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit des Kupferammoniakkomplexes. Dies spricht für eine große Beständigkeit desselben über einen sehr großen Bereich der Ammoniakkonzentration.

4. Aus den an sauren bzw. neutralen sowie an wässerig-ammoniakalischen Lösungen ermittelten Diffusionskoeffizienten lassen sich unter gewissen Voraussetzungen die Hydratationszahlen (chemische Hydratation) der Kupfer- und Nickelionen berechnen. Man kommt so bei den Kupferionen zu einer Hülle von 7 bis 8, beim Nickelion von etwa 10 Wassermolekülen.

5. Kupferchloridlösungen ändern beim Zusatz steigender Mengen von Salzsäure oder von leichtlöslichen Chloriden, wie Lithiumchlorid und Ammoniumchlorid, ihre Farbe von hellblau nach grün und gelbgrün. Das Diffusionsvermögen der kupferhaltigen Teilchen nimmt in derselben Richtung zu. In derartigen Lösungen liegen in zunehmendem Maße Komplexverbindungen vom Typus der „Kupferchlorwasserstoffsäuren“ und deren Salze vor. In ihnen ist Kupfer ein Bestandteil des Anions, z. B. $(CuCl_3)^-$ oder $(CuCl_4)^{2-}$.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

Isomerie und Absorption bei cyclischen Pyrrolfarbstoffen.

IV. Mitteilung zur Lichtabsorption und Konstitution der Chlorophyllderivate[1]).

Von

Franziska Pruckner.

(Mit 15 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 6. 10. 41.)

Die von uns in der letzten Mitteilung eingeführte Betrachtung der Molekülsymmetrie im Zusammenhang mit der Rotbande des Spektrums der Chlorophyllderivate findet eine weitere Stütze durch das Spektrum des unsymmetrischen Diimido-ätioporphyrins. Legt man ähnliche Überlegungen der Betrachtung der Spektra isomerer Verbindungen zugrunde, so zeigt sich, daß die Symmetrie des Moleküls im allgemeinen in den Banden I und III ihre Abbildung findet. Dieser Einfluß wird überdeckt, wenn im Molekül stark chromophore Gruppen vorhanden sind. In solchen Fällen muß erst eine Trennung der einzelnen zusammenwirkenden Faktoren versucht werden, ehe aus dem Spektrum über die relative Stellung der Substituenten zueinander etwas ausgesagt werden kann. Eine Anzahl von Porphyrinen, welche nach Knorr und Albers „Kernisomere" sein sollen, sind auf Grund ihrer Spektra nach unseren Überlegungen nicht als Isomere, sondern als verschiedene chemische Verbindungen anzusehen.

Typische Veränderungen im Aussehen der Absorptionsspektra der cyclischen Pyrrolfarbstoffe durch verschiedenartige Substitution wurden schon vor langem von H. Fischer und seinen Schülern systematisch verfolgt und beschrieben. Daran anschließend hat A. Stern[2]) eine Reihe von Spektraltypen aufgestellt, für die er teils die Fischerschen Bezeichnungen übernahm und teils neue dazufand. Gekennzeichnet sind sie im wesentlichen durch die wechselnde relative Intensität der einzelnen Banden des im Sichtbaren stets vier bzw. fünf Banden umfassenden Absorptionsspektrums dieser Substanzen. Wir sind von dieser Einteilung abgekommen[3]) und haben es vorgezogen die chemischen Grundsysteme, nämlich das Porphin-, Chlorin- und Bacteriosystem[4]), als Grundlage unserer Betrachtungen zu wählen. Als weiteres könnte man dazu noch das Imidoporphinsystem aufstellen, das aus dem Porphinsystem dadurch hervorgeht,

---

[1]) III. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 41. [2]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) 176 (1936) 98. [3]) II. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 258. [4]) Vgl. II. Mitteilung, loc. cit., S. 260.

daß die Methingruppen zwischen den vier Kernen schrittweise durch Stickstoffatome ersetzt werden. Dann würden neben die fünf „STERNschen Typen“ auch noch ein „Bacteriotyp“ sowie ein „Imidotyp“ treten, denn diese Spektra unterscheiden sich z. B. vom „Ätiotyp“ mindestens ebenso sehr wie diejenigen, die STERN als „Rhodotyp“ oder „Chlorintyp“ bezeichnet. Ihre Aufstellung wäre so rein phänomenologisch durchaus gerechtfertigt, aber mit der zunehmenden Anzahl neuer Typen schwindet der Wert einer solchen Einteilung, sie bleibt nur mehr eine beschreibende, aber keine grundsätzliche. Der „Imidotyp“, der die Brücke zu den Phthalocyaninen zu bilden hätte, wäre dadurch gekennzeichnet, daß er durch formales Ersetzen der Methinbrücken durch Stickstoff schrittweise vom „Ätiotyp“ ausgehend über das Mono-, Di- und Triimidoporphin zum Tetraimidoporphin, dem wahren Vertreter des „Imidotyps“, erreicht würde. Dieser schrittweise Übergang könnte sich auch im Spektrum abbilden, und diese Ansicht wurde früher von uns vertreten[1]).

Daß dem aber nicht so ist, d. h. daß die Anzahl der ins Molekül eintretenden Stickstoffatome sich nicht linear abbildet, sondern daß vielmehr andere Gesichtspunkte hier maßgebend sind, habe ich bald vermutet[2]). In den letzten Mitteilungen wurden, wie erwähnt, von mir die STERNschen Typen zugunsten einer mehr „chemischen“ Ordnung nach Systemen aufgegeben, andererseits ein rein physikalischer Gesichtspunkt, nämlich der der Molekülsymmetrie, als Ausgangspunkt gewählt. Gerade dieser letztere führte zu einer Ablehnung der Annahme STERNS, daß die Höhe der Rotbande der Imidoporphyrine etwa proportional der Anzahl der im Molekül enthaltenen CN-Chromophore sei[3]). Vom Standpunkt der Symmetriebetrachtungen aus konnte ich sagen[4]): „Eine Entscheidung darüber, ob . . . in erster Linie ein Symmetrieeffekt maßgebend ist, kann entweder durch das Spektrum eines α,β-Diimido- oder eines Triimidoporphyrins gebracht werden, die nach unserer Ansicht Rotbanden von etwa der Höhe des Monoimidoporphyrins, nach der STERNschen wesentlich höhere haben müßten.“ Neuerdings ist es F. ENDERMANN[5]) gelungen, ein α,β-Diimido-ätioporphyrin zu isolieren, und damit ist nun diese Frage entschieden. Die Rotbande

---

[1]) A. STERN und F. PRUCKNER, Z. physik. Chem. (A) 178 (1937) 420.
[2]) F. PRUCKNER, II. Mitteilung, loc. cit., S. 266. [3]) Loc. cit., S. 425ff. Vgl. auch: FISCHER-ORTH, Die Chemie des Pyrrols. Bd. II/2, S. 364ff. [4]) F. PRUCKNER, II. Mitteilung, loc. cit., S. 267. [5]) Liebigs Ann. Chem. 538 (1939) 182.

dieser in bezug auf die zwei in den 16-atomigen Ring eingetretenen Stickstoffatome unsymmetrischen Verbindung liegt wesentlich niedriger als die des symmetrischen β, δ-Diimido-ätioporphyrins, und zwar etwa gleich intensiv wie die des Monoimido-ätioporphyrins (Abb. 1). Das Triimido-ätioporphyrin ist bis jetzt noch nicht erhalten worden, man kann aber angesichts des Verhaltens der beiden Diimido-ätioporphyrine für die Extinktion einer Rotbande einen Erwartungswert von $3{\cdot}2 \cdot 10^4$ bis $3{\cdot}6 \cdot 10^4$ geben. Wesentlich niedriger als die des symmetrischen Diimidoporphyrins also, weil das Triimidoporphyrin wiederum geringere Symmetrie besitzt; höher als die des unsymmetrischen Diimidoporphyrins, weil seine Symmetrie etwas größer ist und die Erhöhung der Rotbande lediglich durch zunehmende Anzahl der CN-Gruppen im Molekül, speziell im inneren Ring, zwar nicht der maßgebende Effekt ist, wie STERN dies vermutete, aber immerhin auch noch mit herein spielt. Wäre dies letztere nicht der Fall, so könnte man schwer verstehen, warum das Monoimido-ätioporphyrin eine gegenüber dem Ätioporphyrin erhöhte Rotbande hat. Sicherlich ist die Gruppe $-C{=}N{-}C-$ ein stärkerer Chromophor als die Gruppe $-C{=}CH{-}C-$, ja man darf

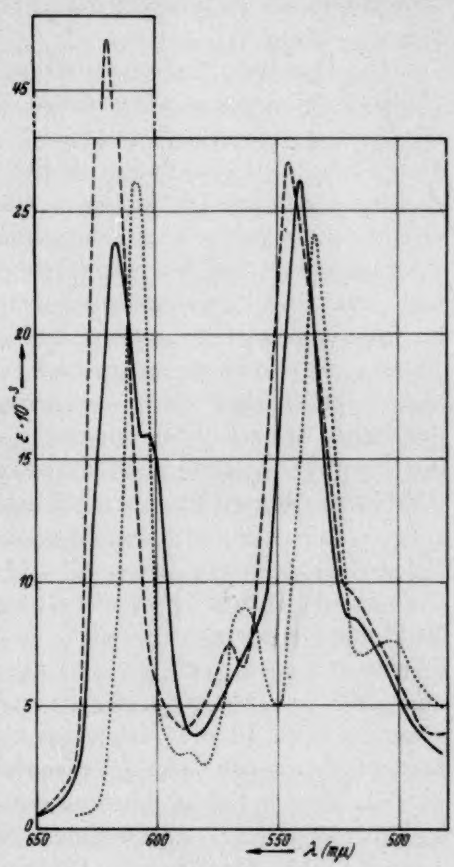


Abb. 1.
——— α, β-Diimido-ätioporphyrin II in Pyridin.
- - - - - β, δ-Diimido-ätioporphyrin II[1]) in Pyridin.
. . . . . . Monoimido-ätioporphyrin II in Dioxan.

[1]) A. STERN, H. WENDERLEIN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 71, 72.

annehmen, daß die Vermehrung der Übergangswahrscheinlichkeiten, d. h. die Zunahme der Bandenintensität durch den Eintritt eines Stickstoffatoms in Mesostellung, sich auch auf die Bande bei etwa 540 mμ erstreckt.

Das Spektrum des unsymmetrischen α,β-Diimido-ätioporphyrins (Abb. 1) weist ebenso wie das des symmetrischen noch die Banden des Ätioporphyrins auf, wenngleich dies zunächst nicht deutlich in Erscheinung tritt. Die Banden II und IV sind nur mehr im unstetigen Anstieg der Bande III zu sehen, die Bande Ia wird, wie öfters beobachtet, durch Zunahme der Rotbande überdeckt; dies ist ein Sekundäreffekt, auf den wir schon früher hingewiesen haben[1]). Sie fehlt auch beim symmetrischen Diimido-ätioporphyrin keineswegs, im Gegensatz zu einer STERNschen Voraussage[2]), sondern sie ist im Anstieg der Rotbande angedeutet, ebenso wie dort die Bande IV nicht „verkümmert" ist[3]), sondern gleichfalls durch das Anwachsen der Bande III scheinbar mit dieser verschmilzt. Dieses Verwaschen des Porphyrinspektrums ist offenbar eine Folge der Häufung von CN-Chromophoren im inneren Ring, da es beim unsymmetrischen Diimido-ätioporphyrin, das fünf solche Gruppen in ununterbrochener Folge enthält, stärker hervortritt als beim symmetrischen mit nur drei zusammenhängenden CN-Gruppen, am stärksten aber beim Tetraimido-ätioporphyrin mit acht solchen Gruppen. Hierin also scheint sich vorwiegend die Häufung der CN-Chromophore zu zeigen und nicht in der Intensitätszunahme der Rotbande, die beim unsymmetrischen Diimido-ätioporphyrin trotz seiner fünf (!) benachbarten CN-Gruppen nicht höher ist als beim Monoimido-ätioporphyrin.

Ein solcher Effekt scheint auch bei Eintritt eines Metallatoms ins Porphinmolekül stattzufinden. Man kann annehmen, daß das zentrale Metallatom ähnliche Wirkung auf die Elektronenverteilung und das Spektrum hat wie die Häufung der CN-Gruppen, weshalb die Spektra der Komplexsalze denen der Imidoporphyrine ähnlich gebaut sind[4]).

Die Lage der einzelnen Banden bei beiden Diimido-ätioporphyrinen ist ziemlich gleich. Die STERNsche[5]) Voraussage über das Spektrum des β,δ-Diimido-ätioporphyrins, nämlich daß die Ver-

---

[1]) III. Mitteilung, loc. cit., S. 44 und 48. [2]) A. STERN, H. WENDERLEIN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) 177 (1937) 68. [3]) Loc. cit., S. 71. [4]) Vgl. hierzu F. ENDERMANN, Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 129. [5]) A. STERN, H. WENDERLEIN und H. MOLVIG, VI. Mitteilung, loc. cit., S. 72.

schiebung der Bandenmaxima größer sein müßte, wenn die mesoständigen Stickstoffatome an einem Kern liegen, wird also nicht bestätigt. Hiernach müßte nämlich das unsymmetrische Diimido-ätioporphyrin ähnliche Lage der Bandenmaxima haben wie das Monoimido-ätioporphyrin; das ist nicht der Fall. Weshalb die Verschiebung in bezug auf das Ätioporphyrin selbst gerade beim Monoimido-ätioporphyrin größer ist als bei allen anderen Imidoporphyrinen, ist noch nicht ersichtlich. Es ist daher auch schwer, über die vermutliche Lage der Banden bei dem noch nicht hergestellten Triimido-ätioporphyrin etwas vorauszusagen; viel leichter kann man das über deren mutmaßliche Höhe. Die kurzwellige Hauptbande ist bei beiden Diimidoporphyrinen etwa gleich hoch, sie scheint also weniger von der Symmetrie des Moleküls beeinflußt zu sein. Nimmt man aber an, daß sich in ihr auch noch die Häufung der CN-Gruppen im Molekül mit abbildet, so wird die durch die fehlende Symmetrie an sich geringere Höhe durch diesen Effekt wieder wettgemacht. Man kann demnach für das Triimido-ätioporphyrin erwarten, daß sie auch hier zumindest gleich bleibt oder weiter zunimmt und vermutlich nach größeren Wellenlängen verschoben wird.

Der Symmetrieefefkt drückt sich im wesentlichen in der Erhöhung der Rotbande aus. Dies ist wichtig im Zusammenhang mit der Rotbande des Chlorinspektrums, die wir ebenfalls der größeren Symmetrie des Chlorinmoleküls zugeschrieben haben, im Gegensatz zu Stern, der sie auf das „Freiwerden eines weiteren CN-Chromophors“[1]) zurückführen will[2]).

Da hiermit eine weitere experimentelle Stütze für unsere zunächst rein hypothetische Betrachtungsweise gewonnen ist, ist es berechtigt, eine andere Frage von diesem Standpunkt aus zu betrachten, nämlich die der Isomerie. Sie ist wesentlich, denn mit ihr steht und fällt eine Reihe von Theorien über die Struktur der Porphyrine und Chlorophylle.

Diese Theorien lassen sich durch zwei extrem verschiedene Ansichten charakterisieren:

1. Die Doppelbindungen innerhalb des 16-atomigen Ringes im Porphinmolekül sind völlig ausgeglichen[3]) (Linstead, Hanson, Haurowitz u. a.).

2. Die Doppelbindungen sind in den einzelnen Pyrrol- bzw. Pyrroleninkernen und folglich auch an den Methinbrücken fixiert[4]) (H. Fischer, A. Stern u. a.).

[1]) L. c., S. 73. [2]) Vgl. S. 117. [3]) Vgl. I. Mitteilung, S. 270. [4]) L. c., S. 268.

Stellt man sich auf den extremen Standpunkt 1, so wird die Anzahl der möglichen Isomerien beträchtlich eingeschränkt, da bei gleicher oder in der Wirkung auf das Spektrum gleichwertiger Substitution die einzelnen Kerne nicht mehr unterschieden werden können und es dann völlig gleichgültig ist, an welchem Kern ein weiterer Substituent eintritt, vorausgesetzt nur, daß er nicht in direkte Wechselwirkung mit einer dort bereits vorhandenen chromophoren Gruppe tritt. Wir haben die Anzahl der möglichen Isomerien, die sich nach beiden Ansichten z. B. für die Dioxy-ätiochlorine ergeben würden, bereits erörtert[1]). Diesem Standpunkt steht eine ganze Reihe von Tatsachen entgegen, die bereits in Arbeiten von A. Stern ausführlich erörtert wurden. Der zweite Standpunkt erlaubt, wenn man ihn bis zum letzten treibt, wiederum sogar für jedes an allen Stellen gleich substituierte Porphin jeweils zwei Isomere, nämlich die gemäß den zwei von H. Fischer[2]) und A. Stern diskutierten Formeln für das Chlorin- und entsprechend abgeändert für das Porphinsystem, die wir hier nochmals angeben.

a

b

Diese Formeln, die von H. Fischer[2]) nur als Möglichkeiten diskutiert wurden, könnte man als tatsächlich nebeneinander realisiert annehmen, wenn man sich streng auf den Standpunkt 2 stellt. Dann müßten aber für jedes bisher bekannte Porphin zwei isomere Formeln existieren. Dies erscheint äußerst unglaubwürdig, denn bis vor kurzem wurde keinerlei Anzeichen dafür gefunden, trotz der großen Fülle von Porphinderivaten, die bereits bekannt sind. Neuerdings aber beschreibt P. Rothemund[3]) eine Anzahl solcher Isomeriefälle,

[1]) III. Mitteilung, S. 56. [2]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols II/2, S. 23. [3]) P. Rothemund, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 2010; 58 (1936) 625; 61 (1939) 2912.

und H. Knorr und H. Albers[1]) diskutieren die zugehörigen wesentlich voneinander verschiedenen Spektra. Sowohl Rothemund als Knorr und Albers führen die Existenz dieser Isomeren, die völlig gleich substituiert sind und die wir hier als „Bindungsisomere" bezeichnen müßten, nur auf die Realisierung der beiden von H. Fischer diskutierten Formeln zurück.

Schon vor längerer Zeit (1938) wurde uns in liebenswürdiger Weise von P. Rothemund ein durch Kondensation von Benzaldehyd mit Pyrrol in Pyridin bei höherer Temperatur und unter Druck hergestelltes Tetraphenylporphin übersandt. Wir haben dessen Absorption im Ultraviolett gemessen, um zu sehen, wie weit sich im Ultraviolettspektrum dieser Verbindungen die Phenylreste bemerkbar machen. Es war zu erwarten, daß ein ähnliches Spektrum wie das des Porphins selbst, etwas dagegen verschoben und rein additiv um die Bande des Benzols im Gebiet von etwa 280 mμ erhöht auftreten würde. Beide Spektra zeigt Abb. 2, der erwartete Effekt ist, wenn auch in verhältnismäßig geringem Maße, zu sehen. Der Einfluß der Phenylreste zeigt sich in der Bande bei 280 mμ, die das Tetraphenylporphin mehr hat als das Porphin; die Verschiebung des gesamten Spektrums beträgt etwa 10 mμ. Das eine Spektrum ist lediglich qualitativ zu werten, da — wie uns bald mitgeteilt wurde — das Tetraphenylporphin nicht als einheitliche Substanz anzusehen war[3]).

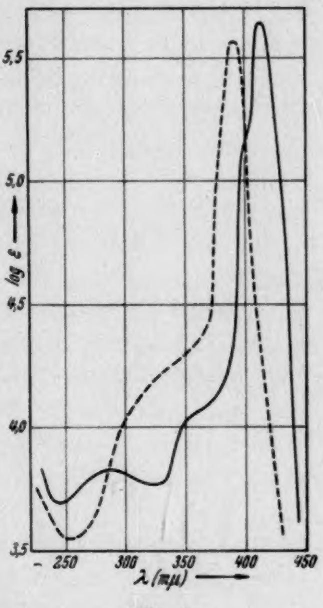


Abb. 2.
——— Tetraphenylporphin in Dioxan.
- - - - - Porphin[2]) in Dioxan.

[1]) H. Knorr und H. Albers, J. chem. Physics 9 (1941) 197 sowie 4 (1936) 422. [2]) A. Stern, H. Wenderlein und H. Molvig, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 58. [3]) Der dadurch bedingte Fehler in log ε kann bis zu 0·5 betragen. Die ultraviolette Absorptionsbande der reinen Substanz ist vermutlich höher als hier angegeben. Auch die Bande bei 280 mμ dürfte wesentlich höher sein als in unserer Kurve, da das Diphenyl z. B. an dieser Stelle schon einen log ε-Wert von etwa 3 hat (vgl. dazu auch S. 106). Wir werden auf diese „zu geringe" Erhöhung durch den Phenylrest an anderer Stelle eingehen.

Wir haben[1]) nach den Angaben ROTHEMUNDS die beiden Komponenten, die sich in der Salzsäurezahl unterscheiden, aus dem Gemisch abgetrennt. Es ist dies ein in der Chlorphyllchemie oft angewandtes Verfahren, die Substanzen werden aus ihrer ätherischen Lösung mit wässeriger Salzsäure verschiedener Konzentration extrahiert, wobei man unter der „*HCl*-Zahl" die Stärke jener Salzsäurelösung (in Prozenten) versteht, die zwei Drittel des Farbstoffes aus dem Äther aufnimmt. Abb. 3 zeigt die Spektra der beiden so isolierten „Isomeren" mit der *HCl*-Zahl 15 bzw. 7, daneben die Absorptionskurve des Gemisches, das wir von ROTHEMUND erhielten, sowie ein später isoliertes Tetraphenylporphin der *HCl*-Zahl 13·5. Vor allem fällt auf, daß das Spektrum des Gemisches nicht die Summe der Spektra der beiden Komponenten darstellt. Angesichts der hohen Rotbande des Körpers „7" ist anzunehmen, daß dieser entweder nur zu einem ganz geringen Anteil in der Mischung vorhanden war, oder, was unwahrscheinlicher ist, sich erst bei der Trennung gebildet hat. Dagegen ist die Bande bei 520 mμ im Gemisch tatsächlich das arithmetische Mittel der beiden entsprechenden Einzelbanden, und demnach wären also die beiden Komponenten zu je etwa 50% in der Mischung enthalten gewesen. Dies aber stimmt wieder nicht zu der Höhe der Rotbanden, und so

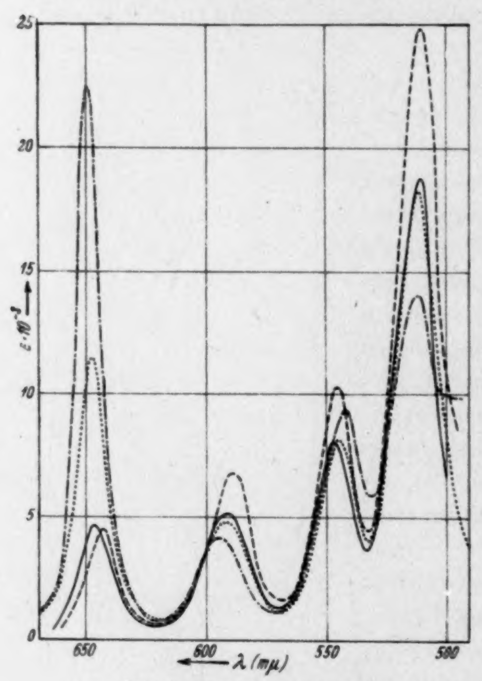


Abb. 3. Tetraphenylporphin.
—— Gemisch aller Komponenten in Dioxan.
– – – – Komponente der *HCl*-Zahl 15 in Dioxan.
–·–·– Komponente der *HCl*-Zahl 7 in Dioxan.
······ Komponente der *HCl*-Zahl 13·5 in Dioxan.

[1]) Hierfür wie für manche wertvolle Diskussion danke ich besonders Herrn Dr. F. ENDERMANN.

muß man als nächstliegendes annehmen, daß neben diesen beiden Komponenten entweder noch weitere enthalten waren, die zerstört wurden, oder sonstige Umwandlungen eintraten. Ganz undenkbar aber erscheint es nach allen bisherigen Erfahrungen über die Spektra der Porphine, daß die hohe Rotbande des Körpers „7" nur dem Umstand zuzuschreiben wäre, daß dieser sich vom Körper „15" durch die in den Formeln a und b beschriebenen „Kernisomerie" unterscheidet. Viel näher liegt es, anzunehmen, daß hier schon bei der Synthese, die immerhin stark von den sonst üblichen Methoden abweicht, eine schwer abzutrennende Verbindung entstand, die sich in der Anzahl der Doppelbindungen vom Tetraphenylporphin unterscheidet — also etwa ein „Chlorin" darstellend — und nicht nur in deren Verteilung auf die verschiedenen Kerne. Die beiden Formeln (a) und (b) unterscheiden sich ebenfalls, soweit es die Doppelbindungen betrifft, nicht in ihrem Symmetriegrad, und man kann daraus keine so viel höhere Rotbande für die eine Körperklasse ableiten. Auch die Unterbrechung der Konjugation im 16-atomigen Ring ist in beiden Formeln in gleicher Weise vorhanden. Das Spektrum des Körpers „7", so wie wir ihn erhielten, und der vielleicht noch nicht völlig einheitlich ist, gleicht jedenfalls am meisten dem anderer synthetischer Chlorine[1]).

Es bleibt auch noch die Frage offen, in welcher Art sich die synthetischen Chlorine von den natürlichen analytischen unterscheiden. Wir haben früher den Dioxykörper aus Mesoporphyrin IX[2]) als Dioxychlorin angesprochen[2]), trotzdem abgesehen von der Rotbande sein Spektrum ziemlich porphyrinähnlich ist. Ähnliche Überlegungen, wie sie dort angestellt wurden, sind auch hier wieder möglich. Ich möchte jedenfalls im Hinblick auf die Spektra nicht daran zweifeln, daß es nur ein Tetraphenylporphin gibt und daß die neben diesen bei der ROTHEMUNDschen Synthese erhaltenen oder nachträglich daraus entstandenen Substanzen, die sich beim Fraktionieren davon abtrennen lassen, etwas anderes sind[3]).

Auf diese nach den Formeln (a) und (b) mögliche Kernisomerie führen nun KNORR und ALBERS[4]) die Existenz einer Anzahl isomerer Porphine zurück, unter denen das Porphin selbst und das zugehörige „Isoporphin", beides also Substanzen, die sowohl an den meso- als an

---

[1]) FISCHER-ORTH, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/2, S. 144ff. [2]) F. PRUCKNER, III. Mitteilung, loc. cit., S. 45ff. [3]) Vgl. F. ENDERMANN, Z. physik. Chem. (A) **190** (1942) 129. [4]) KNORR und ALBERS, loc. cit.

den β-Stellungen nur Wasserstoffatome tragen, die wichtigsten sind. Erscheint diese Kernisomerie schon bei den substituierten Porphinen recht seltsam, so ist dies noch mehr der Fall für den Grundkörper selbst. Es ist sehr schwer, sich vorzustellen, daß diese beiden Formeln, die sich energetisch wenig unterscheiden dürften, nebeneinander existieren und sich dabei in ihrer Basizität sowie im Spektrum so auffallend unterscheiden. Vor allem angesichts der von KNORR und ALBERS beschriebenen Spektra (in welchem Lösungsmittel die Körper gemessen wurden, ist leider nicht angegeben) treten allerhand Zweifel auf. Wir haben in Abb. 4 die Absorptionskurven des Porphins mit der *HCl*-Zahl 3·3 und des Isoporphins mit der *HCl*-Zahl 0·5 aus der KNORRschen Veröffentlichung wiedergegeben, zusammen mit der von A. STERN und H. MOLVIG[3]) gemessenen Absorptionskurve (in Dioxan) des von H. FISCHER und W. GLEIM[4]) auf anderem Wege synthetisierten Porphins. Dabei fällt vor allem auf, daß die STERNsche Kurve durchweg höhere Maxima und tiefere Minima aufweist als die beiden KNORRschen, was darauf schließen läßt, daß STERN jedenfalls eine reinere, einheitlichere Substanz in Händen hatte[5]). Die größere Glattheit der STERNschen Kurve bzw. die kleinen Einzelbanden der KNORRschen sind durch die Verschiedenheit der Meßmethode bedingt. Das „Isoporphin" hat nun noch weiter erniedrigte Banden, ob-

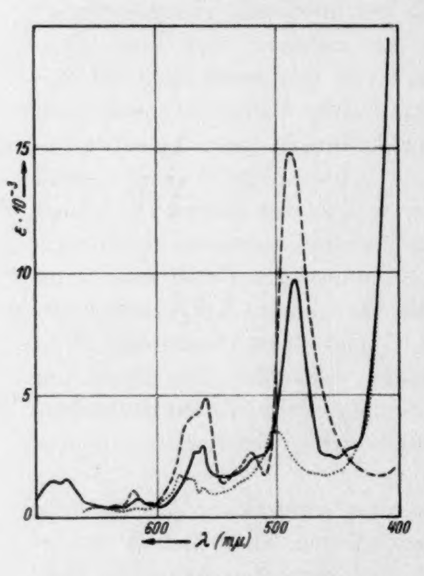


Abb. 4.

—— Porphin } nach KNORR
...... Isoporphin } und ALBERS[1])
----- Porphin in Dioxan nach A. STERN[2])

[1]) KNORR und ALBERS, J. chem. Physics 9 (1941) 198. [2]) A. STERN, H. WENDERLEIN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 58. [3]) A. STERN und H. MOLVIG, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 55. [4]) H. FISCHER und W. GLEIM, Liebigs Ann. Chem. 521 (1935) 157. [5]) Am größten sind die Differenzen in der Extinktion für die Ultraviolettbande bei 392 mμ. Hier finden F. PRUCKNER und A. STERN [Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 388] für ε den Wert $3{\cdot}58 \cdot 10^5$, während KNORR und ALBERS nicht ganz die Hälfte davon, nämlich $\varepsilon = 1{\cdot}68 \cdot 10^5$ angeben.

wohl dafür theoretisch keinerlei Grund einzusehen wäre, somit den Verdacht nahelegend, daß eine Umwandlung oder Zerstörung, die bei dem von Knorr gemessenen Porphin gegenüber dem von Stern beschriebenen bereits eingesetzt hat, beim Isoporphin noch weiter gegangen ist. Dies ist mit rein chemischen Methoden zu untersuchen, hier sei es nur erwähnt, um zu zeigen, wie weit aus den quantitativen Messungen der Spektra Hinweise für weitere chemische Arbeiten entnommen werden können.

Jedenfalls genügen die Kurven der Knorrschen Arbeit nicht, um die Existenz dieser Kernisomerie zu beweisen. Es werden dort noch einige weitere Paare von Isomeren beschrieben, die sich in ähnlicher Weise unterscheiden sollen. Leider sind von ihnen die langwelligen Banden jenseits 560 mμ nicht gemessen worden. Eine andere Art von Isomerie, nämlich Isomerie in der Seitenkette, stellen die beiden mit Butylresten in den Mesostellungen substituierten Porphine dar, die Knorr beschreibt, nämlich das Tetra-*n*-butylporphin und Tetra-iso-butylporphin. Ihre Spektra sind praktisch identisch, wie es zu erwarten war, da ein Unterschied in den Substituenten zwischen Iso-butyl- und Butylrest viel zu gering ist, um im Spektrum in Erscheinung zu treten. Von diesen beiden Substanzen aber müßte es bei Berücksichtigung der Kernisomerie auch jeweils zwei verschiedene Isomere geben, also insgesamt vier Tetra-butylporphine, und es ist verwunderlich, daß sie gerade hier nicht gefunden wurden bzw. daß die Spektra identisch sind, obwohl für die Kernisomeren auch hier sehr verschiedene Spektra zu erwarten wären, wenn solche bei allen anderen auftreten. Völlige Gleichheit der Spektra würde, falls die Knorrschen Ansichten über die anderen Kernisomeren gültig sind, bedeuten, daß entweder in beiden Fällen Gemische völlig gleicher Zusammensetzung oder aber zufällig in beiden Fällen gerade die Isomeren gleicher Kernkonfigurationen vorlagen. Beides dürfte gleich unwahrscheinlich sein.

Ein Punkt ist allerdings noch zu beachten: Wenn auch die Formeln (a) und (b) in bezug auf die Anordnung der Doppelbindungen gleichen Symmetriegrad haben, so ist dies nicht der Fall in bezug auf die Iminwasserstoffatome, die bei (a) an benachbarten, bei (b) an gegenüberliegenden Kernen stehen. In dieser Hinsicht wäre (b) die symmetrische Formel, demnach also dem Körper mit höherer Rotbande, also dem Tetraphenylporphin „7“, zuzuschreiben, wenn wir die eingangs gegebenen Betrachtungen über die Rotbande berück-

sichtigen. Das Tetraphenylporphin „7" wäre so als das Tetraphenyl-„isoporphin" anzusprechen mit Konfiguration (b), ebenso das Porphin der *HCl*-Zahl 3·3 als Isoporphin zum Unterschied vom Porphin. Diese beiden unterscheiden sich aber nicht nur in der Höhe der Rotbande, sondern in der Intensität der ganzen Kurven. Dennoch ist es jedenfalls der Mühe wert, nach dieser Art von Isomerie, auch wenn man ihre Möglichkeit prinzipiell bezweifelt, zu suchen, und zwar vor allem in den Komplexsalzen, die sich, wenn beide Formeln existieren, in Absorption und magnetischem Verhalten unterscheiden müßten. Immerhin bietet neben den hier vor allem wichtigen synthetischen Chlorinen die genaue Analyse der nach der von ROTHEMUND eingeführten Synthese offenbar entstehenden Gemische noch viele Möglichkeiten.

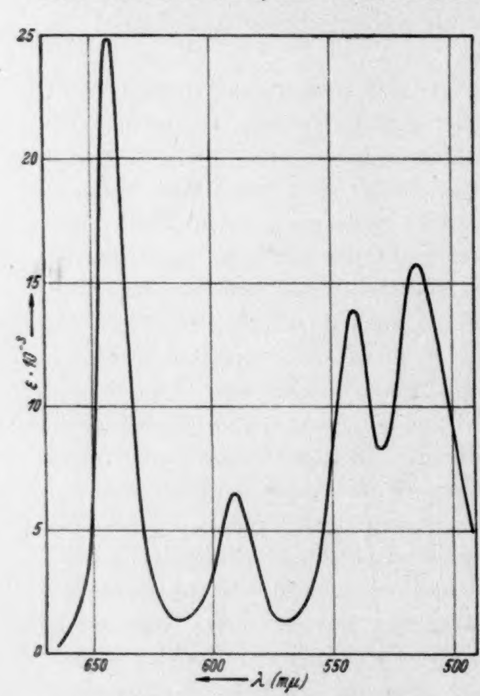


Abb. 5. „Isomeres" Tetraphenylporphin in Dioxan.

Ein sehr „chlorinähnliches" Spektrum hat auch ein weiteres „isomeres" Tetraphenylporphin[1]), dessen Spektrum Abb. 5 zeigt. Es wurde aus dem nach der ROTHEMUNDschen Methode erhaltenen Gemisch durch Chromatographieren abgetrennt.

Hier sei in diesem Zusammenhang an einer Reihe anderer Substanzen gezeigt, wie weit Stellungsisomerie bei substituierten Porphinen eine Rolle spielt und in welchem Ausmaß sie im Spektrum in Erscheinung tritt.

Von den möglichen vier Ätioporphyrinen[2]) haben in bezug auf ihre Substituenten, die Ätioporphyrine I und II den höchsten Symmetriegrad, das Ätioporphyrin III den geringsten, IV steht dazwischen. Das Oktaäthylporphin bzw. Oktamethylporphin hat ihnen

[1]) H. FISCHER und H. GADEMANN unveröffentlicht.

[2]) FISCHER-ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/1, S. 176ff.

gegenüber eine noch höhere Symmetrie. Da Äthyl- und Methylgruppen keinen großen Einfluß auf die Absorption haben, ist hier auch kein großer Einfluß dieser Symmetrieunterschiede auf das Spektrum zu erwarten. Es sind zwar bei völlig gleicher Lage die sämtlichen Banden des Oktaäthylporphins höher als die des Ätioporphyrin II, die des Ätioporphyrin II wiederum höher als die des Ätioporphyrin I[1]), aber der Unterschied ist so geringfügig, daß er, zwar außerhalb der Fehlergrenze liegend, kaum als Stütze unserer Hypothese gewertet werden kann.

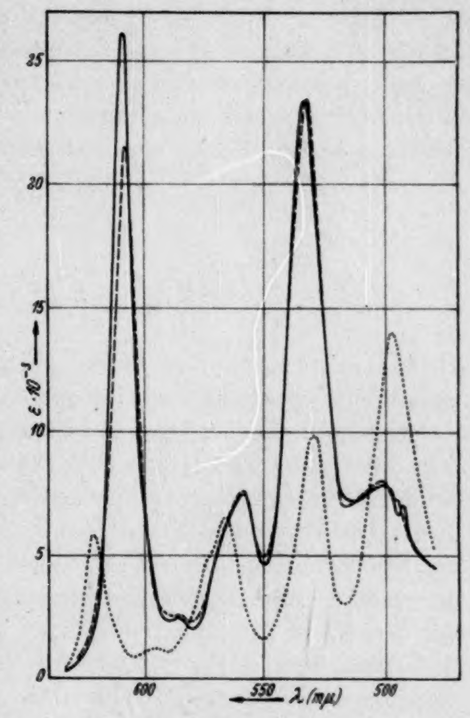


Abb. 6.

——— β(δ)-Monoimido-ätioporphyrin II in Pyridin.
- - - - - α-Monoimido-ätioporphyrin IV in Pyridin.
. . . . . . Ätioporphyrin II in Dioxan[1]) in Pyridin.

Während nun die Ätioporphyrine selbst nur geringfügige Unterschiede aufweisen, die sich auf alle Banden erstrecken, ist das Verhalten zweier Monoimido-ätioporphyrine um so auffallender. Ihre Spektra sind in Abb. 6 aufgezeichnet zusammen mit dem des Ätioporphyrin II. Die Spektra beider Verbindungen decken sich zum größten Teil vollständig mit Ausnahme der Rotbande. Sie ist beim β(δ)-Monoimido-ätioporphyrin II der Formel c[2]) beträchtlich höher als beim γ-Monoimido-ätioporphyrin IV der Formel d

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345.

[2]) Wir lassen hier die Doppelbindungen weg. Die Formeln zeigen die beiden Ätioporphyrine II und IV ohne die meso-ständigen *N*-Atome. Beim Ätioporphyrin II kann man zwei Symmetrieebenen durch das Molekül legen, beim Ätioporphyrin I keine. Dafür hat das Ätioporphyrin I eine vierzählige Symmetrieachse senkrecht zur Molekülebene.

c d

Beide **Imidoporphyrine** haben gleichen Symmetriecharakter, d. h. es läßt sich je eine Symmetrieebene (in der Formel gestrichelt) durch das Molekül legen. Dagegen hat das zugrundeliegende Ätioporphyrin selbst im ersten Fall (II) zwei Symmetrieebenen durch das Molekül (in der Formel punktiert), im zweiten Fall nur eine. Es sieht also so aus, als ob durch den Eintritt des Stickstoffatoms dieser Unterschied der Ätioporphyrine, der bei ihnen selbst nicht zu sehen ist, erst herausgeholt würde. Das ist sehr merkwürdig und erweckt die Hoffnung, auf dem Wege über die Imidokörper auch bei anderen Porphyrinen Aufschluß über deren Substituentenanordnung und Symmetrieverhältnisse zu bekommen. Dafür wäre besonders ein „Imidochlorin" eine überaus erwünschte Substanz. Diese Fragen sowie die auch in diesem Zusammenhang wichtigen Komplexsalze der Imidoporphyrine bzw. deren Spektra werden zusammen mit F. Endermann weiterbearbeitet. Beim Vergleich der Spektra von Monoimido-ätioporphyrin und Ätioporphyrin fällt auf, daß mit der Erhöhung der Banden I und III infolge des Eintritts eines Stickstoffatoms im inneren Ring eine Verminderung der Bande IV und auch — wenn man die scheinbare Erhöhung durch Summierung mit der zunehmenden Bande III abzieht — der Bande II erfolgt. Es ist gegen das Ätioporphyrin noch mehr nach Rot verschoben als das des Phylloporphyrins. Daraus ist zu schließen, daß hier wie üblich die γ-Methylgruppe zwar eine Rotverschiebung bewirkt, die aber durch die freie 6-Stellung zum Teil wieder rückgängig gemacht wird.

Die Phylloporphyrine, die gekennzeichnet sind durch die mesoständige CH_3-Gruppe und das Fehlen eines Substituenten in 6-Stellung

an Kern III, bieten die Möglichkeit, den Einfluß der verschiedenen Lage dieser CH_3-Gruppe an den vier existierenden Isomeren zu untersuchen. Deren Spektra wurden bisher als identisch mit dem des natürlichen (γ)-Phylloporphyrins (1,3,5,8,γ-Pentamethyl-2,4-diäthylporphin-7-propionsäure) angesehen, quantitativ gemessen wurde nur dieses[1]). Bei der neuerlichen quantitativen Messung der vier Isomeren ergaben sich aber doch deutliche, wenn auch keine großen Unterschiede in den Intensitäten der Banden. Im übrigen unterscheidet

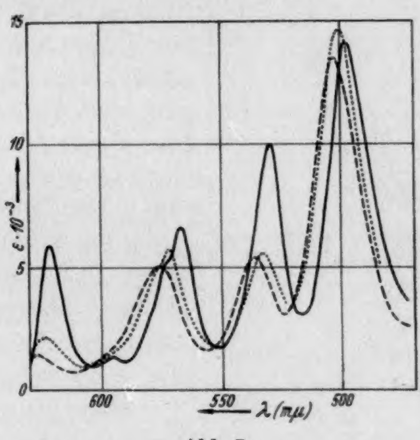


Abb. 7.

——— Ätioporphyrin I[2])
– – – – 6-Äthyl-γ-phylloporphyrinmethylester } in Dioxan.
· · · · · · γ-Phylloporphyrinmethylester

sich das Spektrum der Phylloporphyrine an sich von dem des Ätioporphyrins so sehr, daß Stern dafür einen eigenen „Phyllotyp" aufstellte. Worin aber besteht dieser? Die starke Rotverschiebung der Phylloporphyrinspektra war schon lange bekannt. Die Bandenabstände sind ganz ähnlich, ebenso die Intensitäten der Banden II und III sowie sogar die charakteristische Form der Bande II. Dagegen sind die Banden I und III bei den Phylloporphyrinen gegenüber den Ätioporphyrinen wesentlich, nahezu auf ein Drittel erniedrigt, wie Abb. 7 zeigt. Zweierlei läßt sich daraus folgern: 1. Erniedrigte Rotbande — geringere Symmetrie, die beim Phylloporphyrin sowohl durch die mesoständige Methylgruppe als auch die freie 6-Stellung

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) 174 (1935) 85.
[2]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) 170 (1934) 345.

an Kern III verursacht wird. Man kann sich fragen, welcher von beiden Einflüssen der maßgebende ist. Die Entscheidung darüber ermöglichen zwei Substanzen, das Pyrroporphyrin XV, das gleiche Substituenten an den Kernstellungen hat wie das Phylloporphyrin, aber keine mesoständige Methylgruppe besitzt, und das 6-Äthyl-γ-phylloporphyrin[1]), dessen Spektrum ebenfalls Abb. 7 zeigt. Beide sprechen dafür, daß die Asymmetrie durch die Methylgruppe in Mesostellung die wirksame ist, da auch das 6-Äthyl-phylloporphyrin ein ähnliches Spektrum wie die anderen Phylloporphyrine hat, während andererseits das Spektrum des Pyrroporphyrins[2]) dem des Ätioporphyrins gleicht.

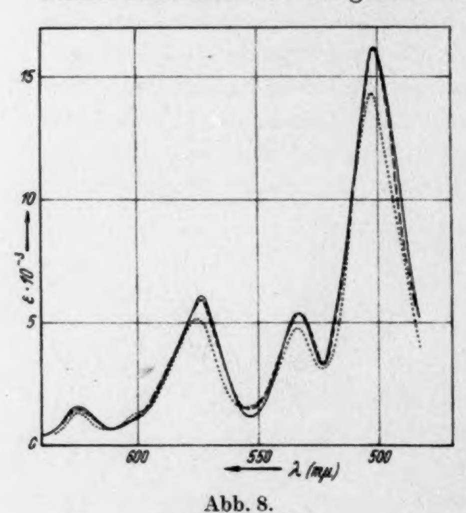


Abb. 8.

γ-Phylloporphyrin, ----- β-Phylloporphyrin, ... α-Phylloporphyrin in Dioxan.

Der zweite Schluß, der sich aus dem Vergleich von Ätioporphyrin mit Phylloporphyrin ergibt, ist der, daß die Banden I und III öfters gemeinsam ihre Intensität ändern, wie dies auch aus dem Verhalten der Imidoporphyrine teilweise hervorgeht. Sie müssen irgendwie zusammenhängen, ähnlich wie auch die Banden II und IV (vgl. auch S. 103).

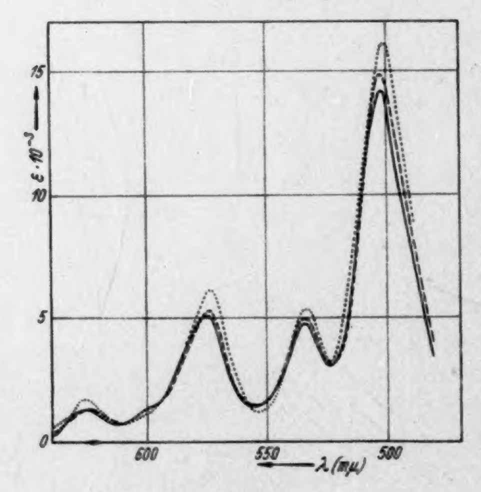


Abb. 9.

α-Phylloporphyrin, ----- δ-Phylloporphyrin, ... γ-Phylloporphyrin in Dioxan.

Da, wie oben gezeigt, die freie 6-Stellung in der Bandenhöhe nicht in Erscheinung tritt,

[1]) Vgl. Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/1, S. 360.
[2]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) 170 (1934) 345.

kann man auch keine großen Unterschiede für die Spektra der vier isomeren Phylloporphyrine erwarten. Wenn überhaupt solche da sind, so müssen sie anzeigen, daß die Kerne nicht völlig gleichwertig sind. Abb. 8 und 9 geben diese vier Spektra wieder. Während β- und γ-Phylloporphyrin praktisch identisch sind, unterscheiden sich α- und δ-Phylloporphyrin von ihnen und sind ihrerseits wiederum kaum voneinander verschieden. Dies aber besagt: gleich sind die Spektra derjenigen Phylloporphyrine, welche die CH_3-Gruppe in Mesostellung benachbart zu Kern III haben (also β und γ), sowie andererseits diejenigen, welche sie nicht an diesem Kern anschließend tragen (α und δ). Der Unterschied wirkt sich in der Höhe der Banden II und IV aus, die sich auch hier wieder gemeinsam gleichartig verhalten, der Kern III scheint eine ausgezeichnete Rolle zu spielen. Der Effekt ist nicht groß, aber außerhalb der Meßfehler.

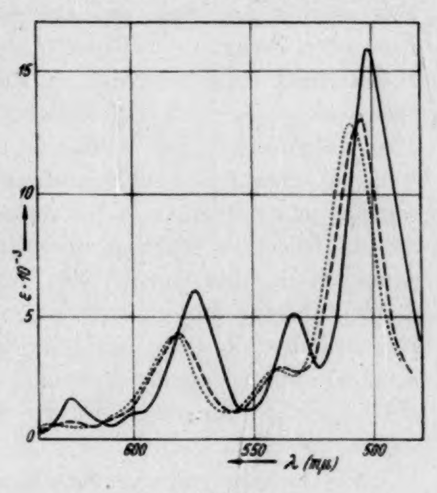


Abb. 10.

——— γ-Phylloporphyrinmethylester in Dioxan.
– – – – Monochlor-phylloporphyrinmethylester in Dioxan.
. . . . . . Monochlor-iso-phylloporphyrinmethylester in Dioxan.

Zwei isomere Monochlorphylloporphyrine wurden von H. FISCHER und J. MITTERMAIR[1]) dargestellt, deren Spektra Abb. 10 zeigt. Der Unterschied der Spektra ist so geringfügig, daß man hieraus schließen kann, daß in beiden das Chloratom in der gleichen Art — also entweder an einer Kern-β-Stellung, oder in Mesostellung — eingetreten ist. In beiden Fällen wird durch Eintritt des Chloratoms die Rotbande erniedrigt. Daraus ist zu schließen, daß in Mesostellung substituiert wurde, wie dies auch H. FISCHER und J. MITTERMAIR[1]) annehmen, da, wie oben gezeigt, Änderungen der Substituenten an den Kern-β-Stellungen keine so starke Veränderung der Asymmetrie verursachen. Den geringfügigen Unterschied beider Monochlor-phylloporphyrine könnte man auf die Stellung des Chloratoms in bezug auf Kern III zurückführen. Entsprechend dem bei den

[1]) H. FISCHER und J. MITTERMAIR, Liebigs Ann. Chem. **548** (1941) 165.

Phylloporphyrinen aufgezeigten Unterschied zwischen $\alpha(\delta)$- und $\beta(\gamma)$-Substitution kann man annehmen, daß das gegenüber dem Phylloporphyrin weniger verschobene Isomere das Monochlor-phylloporphyrin ist, welches das Chloratom in β-Stellung trägt, das stärker nach Rot verschobene dagegen das Monochlor-iso-phylloporphyrin mit Chlor in α- bzw. δ-Stellung.

Ein von H. Fischer und W. Klendauer[1]) dargestelltes Monochlor-deuteroporphyrin aus Deuterohämin zeigt ein Spektrum, das nach oben Gesagtem andeutet, daß auch hier das Chloratom an einer Mesostellung eingetreten ist. H. Fischer und W. Klendauer haben spektroskopisch noch ein weiteres Chlorierungsprodukt festgestellt, aber nicht isoliert, das sie für ein Dichlor-deuteroporphyrin halten[2]), weil es gegenüber dem Monochlor-deuteroporphyrin nach Rot verschoben ist. Die stärkere Rotverschiebung könnte aber auch durch die andersartige Stellung des Chloratoms bedingt sein. Genauere Aussagen darüber werden sich, wie gezeigt, nur durch Isolierung dieser Substanz und quantitative Messung des Spektrums machen lassen. Jedenfalls weist das Monochlor-deuteroporphyrin die gemeinsame Verminderung der Banden I und III auf, die wir schon oben als Anzeichen für eine Störung der Symmetrie des Moleküls gewertet haben (S. 102).

Die Spektra von zwei Rhodoporphyrinen, XV und XXI[3]), sind, wie A. Stern festgestellt hat[4]), innerhalb der Meßfehler identisch. Der Unterschied beider Substanzen besteht darin, daß die Carboxylgruppe und der Propionsäurerest einmal in 5- und 8-Stellung (XXI), das andere Mal in 6- und 7-Stellung (XV) sich befinden. Der Symmetriegrad ist aber in beiden Fällen der gleiche, und auch der Kern III hat in beiden Molekülen die gleichen benachbarten Gruppen.

Bei den vier isomeren Koproporphyrinen[5]) liegen ähnliche Symmetrieverhältnisse vor wie bei den Ätioporphyrinen, nur daß an Stelle der vier Äthylgruppen Propionsäurereste treten. Da im allgemeinen der Austausch von Äthyl- gegen Propionsäurerest auf die Spektra keine große Wirkung hat, war kein großer Unterschied zwischen Kopro- und Ätioporphyrinen zu erwarten[6]). Wir haben drei Kopro-

---

[1]) H. Fischer und W. Klendauer, Liebigs Ann. Chem. **547** (1941) 12. [2]) Loc. cit. [3]) Vgl. Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/1 S. 525 und 536. [4]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345. [5]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols Bd. II/1, S. 471ff. [6]) Vgl. A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **175** (1934) 345.

porphyrin-tetramethylester, nämlich I, II und III, nochmals gemessen (Abb. 11) und konnten lediglich eine geringe Erhöhung der Banden I und III beim Koproporphyrin I gegenüber den beiden anderen sicher feststellen. Die übrigen weniger deutlich ausgeprägten Unterschiede, auch die der Bande IV, sind belanglos. Will man aber die geringe Erhöhung der Banden I und III dennoch werten, so würde sie für eine höhere Symmetrie des Koproporphyrin I, die durch dessen vierzählige Symmetrieachse auch gegeben ist, sprechen.

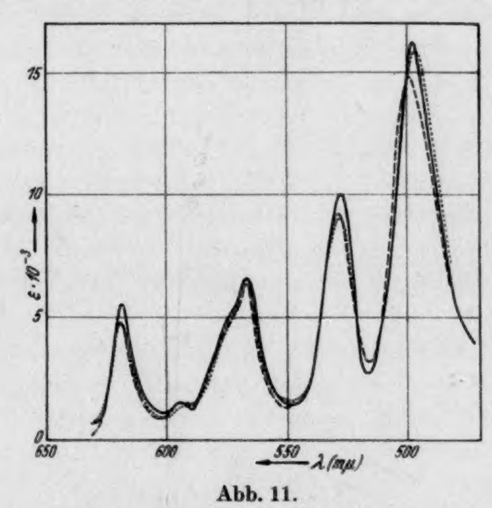


Abb. 11.

——— Koproporphyrin I-tetramethylester[1]
- - - - - Koproporphyrin II-tetramethylester[1]
· · · · · · Koproporphyrin III-tetramethylester
} in Dioxan.

Von E. STIER[2]) wurde durch Oxydation des Benzoxy-koproester-pyridin-hämochromogens der Dibenzoxy-koproporphyrin-I-tetramethylester dargestellt. Dessen in Abb. 12 gezeichneten Spektrum und das des Monobenzoxy-koproporphyrin-I-tetramethylesters[3]) zeigen deutlich, wie durch die in Mesostellung eintretende Benzoxygruppe die Symmetrie des Moleküls verringert wird — starke Verminderung der Banden I und III, bei gleichbleibender Höhe der Bande II und Zunahme der Bande IV. Beim Dibenzoxykörper wird die Symmetrie nochmals geringer, angedeutet durch weitere Abnahme der Banden I

[1]) A. STERN und H. WENDERLEIN, Z. physik. Chem. (A) 170 (1934) 345.
[2]) E. STIER, unveröffentlicht. [3]) H. LIBOWITZKY und H. FISCHER, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. 255 (1938) 209.

und III auf etwa die Hälfte ihrer Intensitäten beim Monobenzoxy-koproporphyrinester. Aus dem Spektrum ist daher zu schließen, daß die beiden Benzoxygruppen in α, β- (bzw. β, γ-) Stellung eingetreten sind, während man von einem $\alpha, \gamma (\beta \delta)$-Dibenzoxy-koproporphyrin

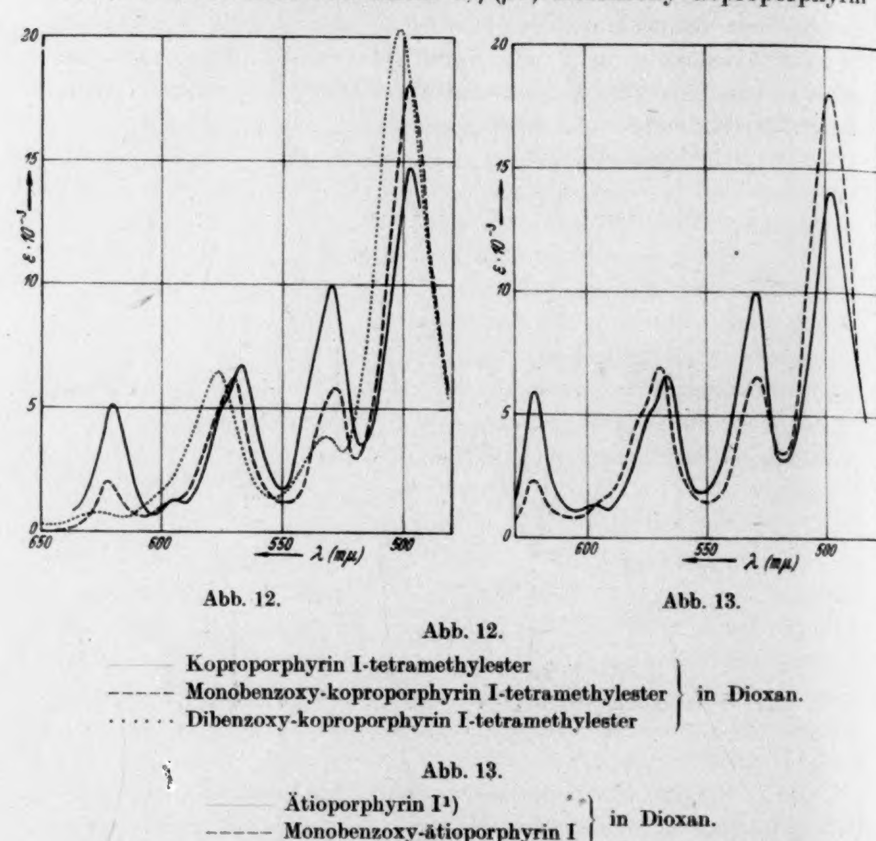


Abb. 12. Abb. 13.

Abb. 12.

—— Koproporphyrin I-tetramethylester
– – – – Monobenzoxy-koproporphyrin I-tetramethylester
· · · · · Dibenzoxy-koproporphyrin I-tetramethylester
} in Dioxan.

Abb. 13.

—— Ätioporphyrin I[1])
– – – – Monobenzoxy-ätioporphyrin I
} in Dioxan.

eine größere Intensität der Banden I und III erwarten darf als beim Monobenzoxy-koproporphyrin. Die einseitige Belastung prägt sich im Spektrum deutlich aus, daneben zeigen die Spektra auch sehr schön in Lage und Intensität der übrigen Banden eine schrittweise Änderung über das Mono- zum Disubstitutionsprodukt. Ähnliches zeigt sich auch bei einigen im folgenden (S. 122) zu besprechenden Derivaten des Deuteroporphyrins.

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) 170 (1934) 347.

Der Übergang von Ätioporphyrin zum Monobenzoxy-ätioporphyrin[1]) entspricht völlig dem von Koproporphyrin zum Monobenzoxy-koproporphyrin (Abb. 13).

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Spektrum des Dibenzoyl-deuteroporphyrin XIII[2]), das in 1,4-Stellung Benzoylgruppen trägt, also an einer Seite des Moleküls gegenüber dem Deuteroporphyrin eine Verminderung der Banden I und III zeigt. STERN wundert sich, daß dieses Spektrum nicht den von ihm verlangten „Rhodotyp" aufweist. Hier summieren sich zwei Effekte, wie wir das im folgenden noch eingehender zeigen werden.

Rotverschiebung durch Substitution an einer Mesostellung, die wir immer wieder finden können, zeigt sich auch an dem von STERN[3]) gemessenen Spektrum des Dimethyl-deutero-ätioporphyrin II gegenüber dem Deutero-ätioporphyrin II (1,3,5,7-Tetramethyl-2,6-diäthylporphin)[4]), dagegen sollte angesichts der hier gezeigten Ergebnisse und ihres Spektrums bei dieser Substanz nicht ein α,γ-Dimethyl-deutero-ätioporphyrin vorliegen, sondern vielmehr ein $\alpha,\beta(\gamma,\delta)$-Dimethylkörper[5]).

Viel schwieriger wird es, solche Entscheidungen zu treffen nur aus dem Aussehen der Spektren, wenn chromophore Gruppen vorliegen, die ihrerseits ähnliche Wirkungen haben wie dieser „Symmetrieeffekt". Es ist ja z. B. durchaus möglich, daß durch den Eintritt chromophorer Gruppen gleichfalls eine Erhöhung entweder der Banden I und III zusammen oder auch einer von ihnen bewirkt wird, und zwar unter Umständen eine stärkere, als die gleichzeitige Abnahme der Intensität durch Verminderung der Molekülsymmetrie beträgt. Das sichtbare Endergebnis gibt immer nur die Summe aller Effekte, die in den wenigen günstigen Fällen, in denen alle fraglichen Verbindungen, die zu einer geschlossenen Beweisführung möglich sind, getrennt werden können.

Die Abb. 14 und 15 geben Beispiele für dieses Verhalten. Eintritt einer Vinylgruppe in das Deuteroporphyrin IX[6]) (Abb. 14) im Vinyldeuteroporphyrin-dimethylester (1,3,5,8-Tetramethyl-4-vinyl-

[1]) H. FISCHER und R. JANSON, unveröffentlicht. [2]) A. STERN und H. WENDERLEIN, Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 421. [3]) A. STERN und H. WENDERLEIN, Z. physik. Chem. (A) 175 (1936) 416. [4]) FISCHER-ORTH, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/1, S. 214. [5]) H. FISCHER, W. SIEDEL und LE THIERRY D'ENNEQUIN, Liebigs Ann. Chem. 500 (1933) 143. [6]) H. FISCHER und G. WECKER, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch., im Druck.

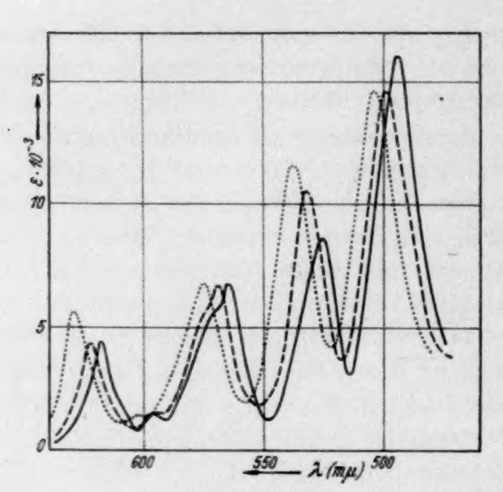


Abb. 14.

—— Deuteroporphyrin IX-dimethylester
- - - - - Monovinyl-deuteroporphyrin IX-dimethylester
· · · · Divinyl-deuteroporphyrin IX-dimethylester[1])

} in Dioxan.

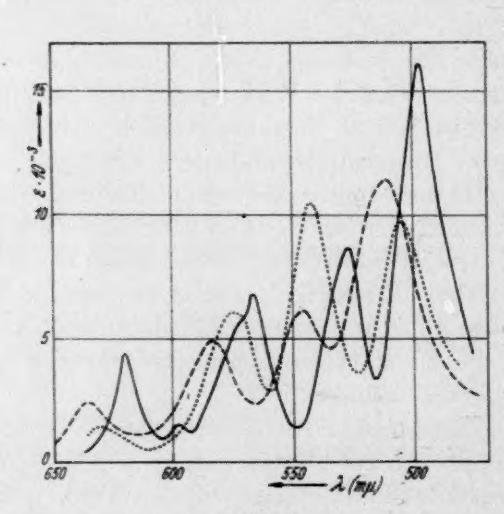


Abb. 15.

—— Deuteroporphyrin IX-dimethylester
- - - - - Diacetyl-deuteroporphyrin IX-dimethylester
· · · · · · Monoacetyl-deuteroporphyrin IX-dimethylester

} in Dioxan.

---

[1]) A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **170** (**1934**) **346** (Protoporphyrin).

6,7-dipropionsäuredimethylester) vermindert dessen Symmetrie, gleichzeitig aber verschiebt die Vinylgruppe als solche das Gesamtspektrum nach Rot, erhöht die Banden III und vermindert Banden I und IV. Die zweite Vinylgruppe im Protoporphyrin[1]), die zwar die Symmetrie ein wenig erhöhen würde, wirkt, abgesehen von der entsprechenden geringen Erhöhung der Bande I, im gleichen Sinne wie die erste, die qualitative und quantitative Änderung der Banden im 2,4-Divinyl-deuteroporphyrin gegenüber Deuteroporphyrin ist fast genau doppelt so groß wie beim Monovinyl-deuteroporphyrin. Völlig unübersehbar aber werden die Spektra, wenn stark chromophor wirkende Gruppen eintreten. Dies zeigen die Spektra des Mono- und Diacetyl-deuteroporphyrins der Abb. 15. Die Acetylgruppe ändert das Spektrum beim Übergang vom Deuteroporphyrin zum Monoacetyl-deuteroporphyrin so weitgehend, daß hier bereits der von A. Stern eingeführte „Phyllotyp" auftritt, in dem möglicherweise folgende Effekte inbegriffen sind: Rotverschiebung durch die chromophore Gruppe, Verminderung der Banden I und III durch Störung der Symmterie, daneben unabhängig davon aus anderen Gründen Erhöhung der Bande III und Verminderung von II und IV. Das Diacetyl-deuteroporphyrin paßt wieder besser in unser Schema, es gleicht mehr dem Deuteroporphyrin selbst, und man kann sich fragen, ob und warum beim Monoacetyl-deuteroporphyrin die eine Acetylgruppe so große Wirkung hat. Dies kann nur im Zusammenhang mit einer Reihe anderer Spektra erörtert werden und bleibt der nächsten Mitteilung vorbehalten.

Die hier gezeigten Spektra lassen unseres Erachtens vorerst folgende Schlüsse zu: Die Symmetrie der Moleküle spielt eine beachtliche Rolle für die Spektra der Porphinderivate. Dieser Einfluß ist aber sorgfältig von anderen, gleichzeitig möglichen zu trennen. Die Erhöhung der Rotbande ist in der Regel ein Anzeichen für höhere Symmetrie des Moleküls, sie kann auch durch andere Einflüsse, so z. B. stark chromophore Gruppe, hervorgerufen werden. Wo von beiden Einflüssen nur einer möglich ist, z. B. beim Übergang von den Porphinen zu den Chlorinen, zeigt diese Erhöhung die Zunahme der Molekülsymmetrie an. Ein weiterer Chromophor tritt in den Chlorinen ja nicht auf, da ein „Freiwerden des *CN*-Chromophors"[2]) durch Eintritt der zwei Wasserstoffatome, wie Stern dies annimmt, höchst

[1]) Fischer-Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/1, S. 396. A. Stern und H. Wenderlein, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 346. [2]) Vgl. S. 105.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Absorptionsmaxima einiger Porphyrine.

Nr.[1])	Substanz	I		Ia		II		III		IV	
		λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
179	α, β-Diimido-ätioporphyrin II in Pyridin	616	2·372	(604	1·605)	—	—	540	2·622	518	0·854
180	β (δ)-Monoimido-ätioporphyrin II in Pyridin	609	2·618	586	0·254	559	0·755	534	2·442	500	0·795
181	γ-Monoimido-ätioporphyrin IV in Pyridin	609	2·152	584	0·260	559	0·772	533	2·346	502	0·800
182	6-Äthyl-γ-phylloporphyrinmethylester in Dioxan	628	0·166	—	—	576	0·506	536	0·548	503	1·356
183	α-Phylloporphyrin in Dioxan	626	0·130	599	0·135	574	0·511	534	0·482	502	1·438
184	β-Phylloporphyrin in Dioxan	624	0·138	—	—	573	0·588	533	0·535	501	1·632
185	γ-Phylloporphyrin in Dioxan	625	0·170	(598	0·130)	573	0·615	533	0·539	501	1·622
186	δ-Phylloporphyrin in Dioxan	624	0·140	599	0·130	573	0·528	534	0·500	502	1·492
187	Monochlor-phylloporphyrinmethylester in Dioxan	625	0·070	—	—	581	0·433	538	0·299	505	1·318
188	Monochlor-iso-phylloporphyrinmethylester in Dioxan	636	0·060	—	—	582	0·430	539	0·280	509	1·290
189	Koproporphyrin III-tetramethylester in Dioxan	618	0·469	594	0·142	566	0·622	527	0·897	496	1·600
190	Monobenzoxy-koproporphyrin I-tetramethylester in Dioxan	622	0·200	596	0·132	570	0·620	528	0·580	497	1·807
191	Dibenzoxy-koproporphyrin I-tetrametylester in Dioxan	628	0·071	—	—	576	0·648	532	0·386	501	2·035
192	Monobenzoxy-ätioporphyrin I in Dioxan	621	0·213	595	0·160	568	0·674	528	0·661	497	1·801
193	Monovinyl-deuteroporphyrin IX in Dioxan	622	0·413	594	0·143	569	0·653	532	1·048	498	1·448
194	Monoacetyl-deuteroporphyrin IX-dimethylester in Dioxan	629	0·150	—	—	574	0·618	541	1·059	505	0·980
195	Diacetyl-deuteroporphyrin IX-dimethylester in Dioxan	635	0·249	—	—	583	0·498	545	0·620	510	1·158

[1]) Wir setzen hier die Nummerierung der von uns gemessenen Substanzen fort [Z. physik. Chem. (A) 188 (1941) 58]. In dieser Mitteilung muß es auf S. 42, Zeile 6 von unten heißen: „Dioxykörper des Ätiochlorin I" statt „Dioxykörper aus Ätiochlorin I". Ebenso in der Unterschrift zu Abb. 1.

unwahrscheinlich und ohne jedes weitere Beispiel an anderen organischen Verbindungen ist. Die Änderung des Symmetriegrads ist im Spektrum dann besonders deutlich zu sehen, wenn sie durch Änderung am inneren 16-atomigen Ring erfolgt. Diese Tatsache führt dazu, für die Chlorine eine Formulierung zu suchen, die höhere Symmetrie im inneren Ring hat als die Formel für die Porphyrine. Alle bis jetzt diskutierten Formeln[1]) erfüllen gerade diese Bedingungen nicht.

Daß der Symmetriegrad des inneren Ringes bzw. der Substituenten an der Mesostellung das Spektrum stärker beeinflußt als Substitution an β-Stellung, haben wir hier erneut gezeigt. Verschiedene Anordnung der Doppelbindung im inneren Ring, die gleichzeitig eine Änderung von dessen Symmetrie bedingt, könnte prinzipiell von diesem Standpunkt aus Anlaß zu einer „Bindungsisomerie" geben. Wenn eine solche besteht und aufgefunden wird, kann sie aber nicht der Existenz zweier Isomerer, die sich von den Formeln (a) und (b) (S. 106) ableiten lassen, zugeschrieben werden, wie Knorr und Albers dies tun. Diese beiden Formeln unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Symmetrie in den Doppelbindungen nicht, sondern nur in der relativen Stellung der Iminwasserstoffatome. Es ist zwar prinzipiell möglich, daß auch durch diese verschiedene Stellung der Wasserstoffatome isomere Porphyrine entstehen könnten. Bisher aber wurde trotz der großen Anzahl bereits isolierter Porphyrine eine derartige Isomerie nicht aufgefunden, außer neuerdings von Knorr und Albers am Spektrum solcher Porphyrine, deren sämtliche Kern-β-Stellungen unbesetzt sind. Die Spektra dieser Isomeren aber sprechen mehr dafür, daß jeweils das eine davon mit durchgehend geringerer Bandenintensität ein Zersetzungsprodukt des anderen ist oder aber daß beide überhaupt völlig voneinander verschiedene Substanzen sind. Die beiden Formeln, die von H. Fischer[2]) nebeneinander für das Chlorophyll diskutiert werden und entsprechend auf die Porphyrine zu übertragen sind, stellen zwei Möglichkeiten dar, zwischen denen gewählt werden kann unter Berücksichtigung aller für jede einzelne sprechenden Argumente. Sie als Grundtypen von zwei Isomerenreihen aufzufassen, wie Knorr und Albers dies tun, fehlen noch hinreichende Argumente.

---

[1]) II. Mitteilung, loc. cit., S. 268, 270. [2]) H. Fischer und H. Orth, Die Chemie des Pyrrols, Bd. II/2, S. 23.

München, Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Handbuch der Metallphysik, herausgegeben von G. MASING. Bd. I. Der metallische Zustand der Materie. Zweiter Teil: Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme, von C. WAGNER. Chemische Reaktionen der Metalle, von C. WAGNER. Mechanische Eigenschaften metallischer Systeme, von W. KUNTZE. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. 352 S. 135 Abb. Geb. 39.— RM.

Bd. III. Behandlung der Metalle und damit verbundene Erscheinungen. Zweiter Teil: Rekristallisation, verformter Zustand und Erholung, von W. G. BURGERS. 1941. 538 S. 234 Abb. Geb. 58.— RM.

Nur wenige Fachgenossen werden sich in die vorliegenden vier neuen Artikel des Handbuchs gleichmäßig vertiefen, und manche Benutzer werden sich vermutlich daran stoßen, daß überhaupt Artikel wie die von WAGNER und KUNTZE in einem Band zusammengefaßt sind. Diese Kritiker verkennen aber die eigentliche Absicht des Handbuchs der Metallphysik und das Ziel aller echten Metallforscher, das in einer mit einheitlichen Begriffen zu beschreibenden Erkenntnis der Beziehungen zwischen Bindung, Struktur und physikalisch-technischen Eigenschaften besteht. So ist es wichtig, einmal die einzelnen Artikel und damit den Stand der Forschung auf den behandelten Gebieten vergleichend zu betrachten, ein Gesichtspunkt, der Einblicke von ganz allgemeinem methodischem Interesse bietet. Die Sprache der vier Artikel ist nämlich nicht wegen des verschiedenen Stoffes so ungleichmäßig, sondern weil sie vier verschiedene Stufen der wissenschaftlichen Entwicklung, man könnte sagen, vier Kulturschichten darstellen, die hier nebeneinander zutage treten, die aber von jedem Forschungsgebiet durchlaufen werden mußten.

Der Artikel KUNTZE ist in der Sprache der „scholastischen" Stufe geschrieben, in der die Besonderheiten eines Gebietes durch immer neue Begriffsbildungen beschrieben werden müssen, so daß die kausalen Zusammenhänge, wenn sie überhaupt dem einzelnen Forscher erkennbar sind, nur in ganz unbestimmter Weise dargestellt werden können. Dem Verfasser als Technologen lag dabei die Frage der Festigkeit der vielkristallinen Werkstoffe am nächsten, und in der Tat ist man hier erst in allerletzter Zeit über diese Forschungsstufe hinausgekommen. Die vielen neuen Begriffe des Verfassers und die oft komplizierte Darstellung machen den Artikel wohl auch für Technologen schwer verständlich. Die große Gefahr dieses Stadiums, daß die Experimente durch die noch unbestimmten Begriffe und „Anschauungen" vergewaltigt oder nicht beachtet werden, ist nicht immer überwunden. Z. B. hätte der Sachverhalt des Fließens bei ungleichmäßiger Spannung auf S. 307 eindeutiger dargestellt werden können, wenn beachtet worden wäre, daß zwischen den Befunden von GLOCKER und von BOLLENRATH kein Widerspruch zu bestehen braucht, weil die geometrischen Verhältnisse ganz verschiedene waren.

Auch für das von W. G. BURGERS bearbeitete Gebiet war es schwierig, das ausgedehnte Einzelmaterial zu bewältigen. In sehr glücklicher Weise ist ihm das dadurch gelungen, daß er stets von der kristallographischen oder atomistischen

Fragestellung ausging und die zahllosen Experimente nach dem wertete, was sie zur Beantwortung dieser Fragen beitragen. So ergab sich zwar noch keine geschlossene Theorie der Rekristallisation (die wohl ohne einige neue Gedanken nicht durchzuführen sein wird), aber der Leser kann sich wenigstens bei jeder Teilfrage über die experimentellen und theoretischen Möglichkeiten so vollständig als überhaupt möglich unterrichten. Jeder mit den Umständen Vertraute weiß, wieviel Mühe und Zeit der Verfasser an diesen Beitrag gewandt hat, der die erste Monographie über Rekristallisation überhaupt darstellt. Da die Rekristallisation, Sammelkristallisation, Erholung u. ä. bei zahllosen Formgebungsverfahren eine große Rolle spielt, wird der Teilband in der Technik viel benützt werden müssen; aber vor allem bildet er eine unentbehrliche Grundlage für jede weitere Forschung. Da die Rekristallisation wohl die allgemeinste und interessanteste Reaktion der kristallinen Stoffe ist, ist zu hoffen, daß er auch über die Kreise der Metallkunde hinaus Beachtung findet.

Der erste Artikel von C. Wagner bringt eine ausgezeichnete Zusammenstellung der thermodynamischen Grundlagen, allerdings ohne die für manche Kreise der Metallkunde erwünschte Einführung in ihre Ableitung, der Meßmethoden und Ergebnisse über Bildungswärmen, Aktivitäten und Gleichgewichtsverhältnisse von festen und flüssigen Legierungen sowie Salzschmelzen. Er gibt damit das exakte Handwerkszeug für thermodynamische Arbeiten in kondensierten Systemen, so daß der Artikel nicht nur in der Metallkunde, sondern auch auf anderen Gebieten sehr wertvoll sein wird. Im Sinn der einheitlichen Metallforschung wäre für den Artikel ein größerer Umfang erwünscht gewesen. So ist der in letzter Zeit viel beabeitete Übergang von regelmäßiger zu regelloser Atomverteilung in Mischkristallen nur erwähnt, von gehemmten Gleichgewichten und der ausschlaggebenden Rolle, die sie beim Mechanismus der Stahlhärtung spielen, ist gar nicht die Rede; im ganzen scheint sich der Verfasser von allem, was nur mit vereinfachenden Annahmen zu rechnen ist, ferngehalten zu haben, wohl in der Meinung, daß die Bearbeiter der anderen Artikel dies auf sich zu nehmen hätten. Infolgedessen erkennt aber der Leser kaum, welch große Bedeutung die thermodynamisch-statistischen Methoden schon heute für die allgemeine Metallkunde besitzen.

Der Artikel über Chemische Reaktionen der Metalle von C. Wagner zeigt dann für einzelne, allerdings mit der allgemeinen Metallkunde nur lose verknüpfte Teilfragen die höchste Stufe der wissenschaftlichen Entwicklung. So wird ein ziemlich vollständiges, näherungsweise auch quantitativ erfaßbares atomistisches Bild von den Oxydationsvorgängen reiner Metalle sowie von der kathodischen Reduktion von Oxydationsmitteln gegeben. Weniger eingehend werden die Verhältnisse bei der Oxydation, Nitrierung usw. von Legierungen sowie der Mechanismus der Lokalelemente behandelt. Leider ist nichts gesagt über das Problem der Resistenzgrenzen, das ja zeitweise die Metallkunde geradezu beherrscht hat.

Schließlich möge noch ausdrücklich betont werden, daß die hier vorgebrachten Wünsche sich mehr auf die zukünftige Entwicklung als auf das heute in einem Handbuch Erreichbare beziehen. Alle vorliegenden Artikel werden sowohl für den Metallforscher wie für den fernerstehenden Chemiker und Physiker, der sich über Metallfragen unterrichten will, sehr wertvoll sein. *U. Dehlinger.*

Neue Bücher.

DROTSCHMANN, C. und MOLL, P. J.: Die Fabrikation von Trockenbatterien und Bleiakkumulatoren. X, 808 S. mit 462 Abb. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. 49.60 RM., Lw. 51.60 RM.

EGGERT, J.: Lehrbuch der physikalischen Chemie in elementarer Darstellung. 5. Aufl. Gemeinsam bearbeitet mit L. HOCK. XII, 702 S. mit 168 Abb. Leipzig: S. Hirzel 1941. 25.50 RM., Lw. 27.— RM.

GERTHSEN, CH. und POLLERMANN, M.: Einführung in das physikalische Praktikum für Studierende der Medizin und andere Fächer. VI, 98 Seiten mit 125 Abb. Berlin: Springer 1941. Kart. 3.30 RM.

HAHN, G.: Meßmittel und Prüfverfahren in der mechanisch-technologischen Metallprüfung 110 S. mit 56 Abb. Braunschweig: F. Vieweg und Sohn 1941. Kart. 7.50 RM.

HARMS, H.: Die Dichte flüssiger und fester Stoffe. 101 S. mit 28 Abb. Braunschweig: F. Vieweg und Sohn 1941. Kart. 7.50 RM.

KOCHENDÖRFER, A.: Plastische Eigenschaften von Kristallen und metallischen Werkstoffen. (= Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen, Bd. 7.) XII, 312 Seiten mit 91 Abb. Berlin: Springer 1941. 27.— RM., Lw. 28.50 RM.

LEIMBACH, G.: Neuzeitliche Unterrichtsräume für die naturwissenschaftlichen Fächer. XI, 156 S. mit 240 Abb. Berlin: A. Nauck 1941. 5.— RM.

SCHEFFER, F.: Agrikulturchemie. Teil c: Humus und Humusdüngung. VII, 191 S. mit 12 Abb. (= Sammlung chemischer u. chem.-techn. Vorträge, Heft 35.) Stuttgart: F. Enke 1941. 13.10 RM.

SCHWARZENBACH, G.: Allgemeine und anorganische Chemie. Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. XI, 313 Seiten mit 38 Abb. Leipzig: Georg Thieme 1941.) 7.50 RM., Lw. 8.70 RM.

STEINKOPF, W.: Die Chemie des Thiophens. (= Wissenschaftl. Forschungsberichte, Bd. 53.) VIII, 232 S. Dresden: Th. Steinkopff 1941. 18.— RM., Lw. 19.50 RM.

WEYGAND, C.: Chemische Morphologie der Flüssigkeiten und Kristalle. (= Hand- u. Jahrbuch der chem. Physik, Bd. 2, Abschnitt III C.) 192 S. mit 20 Abb. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. 22.— RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.